

Ueber die
kinetische Theorie unvollkommener Gase.

Verfasst und behufs Erlangung des Grades eines

Magisters der Physik

mit Genehmigung

Einer Hochverordneten physiko - mathematischen Facultät der Kaiserlichen Universität

zu Dorpat

zur öffentlichen Verteidigung bestimmt

von

Ladislaus Natanson.



Ordentliche Opponenten:

Cand. F. Heerwagen. — Prof. Dr. O. Staude. — Prof. Dr. A. v. Oettingen.

N: 1355.

Dorpat.

Druck von C. Mattiesen.

1887.

Gedruckt mit Genehmigung der physiko-mathematischen Facultät.
Dorpat, den 7. November 1887.
Nr. 232.

Decan: Weihrach.

In der vorliegenden Abhandlung bin ich bestrebt gewesen: erstens zur Ausdehnung der kinetischen Gastheorie auf unvollkommene, d. h. wirkliche Gase beizutragen, zweitens aus dieser Theorie eine Zustandsgleichung abzuleiten.

§ 1. Inhalt und Resultate. Ich nehme an, dass zwei Molekeln aufeinander wirken, wenn sie um eine gewisse Entfernung (R), oder um weniger, abstehen; jede Wirkung in grösserer Entfernung soll vernachlässigt werden. Alsdann muss man die Gasmolekeln in zwei Theile gesondert denken, in freie und zusammenstossende Molekeln. Ist eine Molekel von allen übrigen mehr als um R entfernt, so nenne ich sie frei; befinden sich dagegen zwei oder mehrere Molekeln in der Entfernung R oder in kleineren, so sage ich, sie sind im Zusammenstosse.

Zunächst berechne ich, wie viele Molekeln zu einem beliebigen Zeitmomente in Zusammenstössen begriffen sind. Denn ist die Zeitdauer eines Zusammenstosses nicht unendlich klein, so kann immer nur ein Theil sämtlicher Molekeln sich frei (geradlinig) bewegen, die übrigen werden unter dem Einflusse gegenseitiger Kräfte krummlinige Bahnen durchlaufen. Nun ist offenbar ein Zusammenstoss weniger Molekeln untereinander wahrscheinlicher, als ein Zusammenstoss vieler; am häufigsten werden zwei Molekeln zusammentreffen, daneben werden dreifache, vierfache, . . . Zusammenstösse stattfinden, jedoch in geringerer Zahl.

Da nun der jeweilige Procentsatz solcher zusammentreffender Molekeln lediglich durch die Zeitdauer der Zusammenstösse bedingt wird, so untersuche ich, inwieweit diese Zeitdauer von der Geschwindigkeit und der Bewegungsrichtung abhängig ist, die die Molekeln vor dem Zusammenstosse hatten. Geschwindigkeit und Bewegungsrichtung werden für verschiedene Molekeln verschieden sein, und danach können alle Zusammenstösse keineswegs in gleicher Zeit verlaufen. Hat man jedoch das Vertheilungsgesetz der im Zusammenstosse maassgebenden Elemente gefunden, so lässt sich die Zahl der stattfindenden Zusammenstösse leicht daraus ermitteln. Auf den Fall zweifacher (normaler) Zusammenstösse ist das Problem dreifacher reducirt, wenn nur das Vertheilungsgesetz der Geschwindigkeiten der Schwerpunkte in normalen Zusammenstössen bereits gefunden ist.

Nicht in allen Fällen muss indessen eine Begegnung zweier Molekeln in einer rasch auseinanderführenden krummlinigen Bewegung resultiren. Genügt die relative Geschwindigkeit und deren Richtung gewissen, von der Natur des Kraftgesetzes abhängigen Bedingungen, so kann die Bewegung periodisch werden, und ein stabiles System kann gebildet werden, welches ein Aggregat heissen soll. In Bezug auf solche Systeme wird eine Rechnung angestellt, deren Resultate mit thermodynamischen Dissociationsformeln in allgemeiner Uebereinstimmung sich befinden. Aggregate werden ebenfalls aus zwei, drei, vier u. s. w. Molekeln bestehen können. Indem sie mit anderen Aggregaten, mit Molekeln oder endlich mit Gruppen zusammenstossender Molekeln zusammentreffen, müssen sie zu verschiedenartigsten Zusammenstössen Anlass geben. So kann denn ein einfaches Gas nur scheinbar homogen sein: es muss complicirte, unendlich verschiedenartige Systeme, sowohl stabile, als unstabile neben normalen Molekeln enthalten.

Sämmtliche Molekelcomplexe, zu welcher Art sie auch gehören, müssen den gleichen Mittelwerth der kinetischen Energie fortschreitender Bewegung aufweisen. Dieser Satz, welcher stufenweise bewiesen wird, dient dazu, eine moleculare Definition der Temperatur in unvollkommenen Gasen aufzustellen. Es ist ja unmöglich eine Zustandsgleichung auf kinetischem Wege abzuleiten, d. h. die Parameter: Druck, Volumen und Temperatur in gegenseitige Beziehung zu bringen, ohne von der Temperatur eine kinetische Definition zu geben. Ich habe angenommen, dass zwei Gase gleiche Temperatur erlangt haben, wenn der zwischen ihnen etwa anfänglich vorhandene Wärmestrom aufgehört hat. Der Wärmestrom zwischen zwei gemischten Gasen wird also berechnet, und es wird gefunden, dass die Temperatur durch die mittlere kinetische Energie freier Molekeln gemessen wird, und nicht etwa durch den allgemeinen Mittelwerth der kinetischen Energie sämmtlicher (freier und unfreier) Molekeln.

Nach dem Gesagten wird das Resultat der schliesslichen Rechnung klar: dass der Druck eines Gases in keiner einfachen Beziehung zur Temperatur und zum Volumen desselben sich befindet, vielmehr durch eine unendliche Reihe darstellbar ist, deren abnehmende Glieder den verschiedenartigen Molekelsystemen des Gases entsprechen.

Diese Reihe wird unter allgemeiner Form aufgestellt und drei erste Glieder werden ermittelt. Unter Vernachlässigung der nicht zu berechnenden übrigen Glieder, wird im zweiten Theile der Abhandlung untersucht, ob die erhaltene Zustandsgleichung von den vorhandenen, zahlreichen, wenn auch nicht sehr genauen Beobachtungsdaten Rechenschaft zu geben vermag. Es wird zunächst bemerkt, dass in engen Grenzen die gefundene Zustandsgleichung der van der Waals'schen ähnlich sich verhalten wird. Dabei erscheint die dem Drucke anzubringende Correction, die auch in unserer Gleichung nahe auf die Form $\frac{a}{v^2}$ sich bringen lässt, als durch Anwesenheit der Aggregate bedingt; a hängt jedoch von der Temperatur ab. Beides wurde von Clausius mit bewunderungswürdigem Scharfsinn im Jahre 1880 als Erwartung ausgesprochen.

Das Kohlensäuregas wird als Beispiel gewählt, um die Zustandsgleichung näher zu discutiren. An den Andrews'schen Versuchen wird eine aus der Gleichung sich ergebende Folgerung geprüft, wodurch sich die Constanten ergeben. Dieselben Constanten passen sehr befriedigend auf die Versuche von F. Roth, sowie auf verschiedene Beobachtungen Regnault's. Die umfassenden, bis 400 Atm. gehenden Compressibilitätsreihen Amagat's weisen im Allgemeinen eine gute Uebereinstimmung auf; zwar versagt dieselbe bei Drucken, die ungefähr zwischen 200 und 300 Atm. liegen, in der Formel selbst wird jedoch für dieses Verhalten eine Erklärung gefunden, die ich als plausibel betrachte. Ein einfacher Zusammenhang zwischen einer Constanten der Zustandsgleichung und der inneren Verdampfungswärme (inneren latenten Wärme) wird theoretisch vermuthet und geltend gefunden. Für die kritische Temperatur und den kritischen Druck der Kohlensäure folgen aus der Gleichung Werthe, die sehr nahe an die thatsächlichen sind. Die Gesetze, welchen die Abkühlung der ohne äussere Arbeitsleistung sich ausdehnenden Kohlensäure unterworfen ist, finden sich in unserer Gleichung wieder. Durch die Uebereinstimmung, die zwischen der Zusammendrückbarkeit des Ammoniaks und der schwefligen Säure und der Gleichung besteht, wenn die Constanten unabhängig, und zwar aus der latenten Wärme und den kritischen Daten berechnet werden, wird geschlossen, dass die für Kohlensäure bemerkte Beziehung zwischen der inneren Verdampfungswärme und der Compressibilität auch für die zwei genannten Gasarten gültig ist.

Erster Theil: Theorie.

§ 2. Zwei zusammentreffende Molekeln sollen die Massen m_1 und m_2 haben; ihre relative Geschwindigkeit, ihre gegenseitige Entfernung und ihre Kräftefunction sollen zur Zeit t gleich w , r , U sein, und im Anfangsmomente, der durch den Werth R von r bestimmt ist, w^0 , R , U^0 betragen. Zunächst haben wir als Energiegleichung

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{w^2}{2} - U = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{w^{02}}{2} - U^0 \quad (1)$$

Bezeichnen wir ferner mit $\xi_1, \eta_1, \dots, \xi_2$ rechtwinklige Coordinaten der Molekeln, wenn der Schwerpunkt beider als Anfang dient, mit r_1 und r_2 den Abstand der Molekeln vom Schwerpunkte, mit X_1, Y_1, \dots, Z_2 die Componenten der zwischen m_1 und m_2 wirksamen Anziehungskraft $\varphi(r)$, so können wir bekanntlich die Bewegungsgleichungen folgendermaassen schreiben:

$$\frac{m_1}{2} \left(\frac{d\xi_1}{dt} \right)^2 = - \frac{1}{2} \xi_1 X_1 + \frac{m_1}{4} \frac{d^2(\xi_1^2)}{dt^2} \text{ u. s. w.;} \quad (2)$$

daraus hat Clausius den Satz vom Virial für stationäre Bewegungsarten entwickelt.

Die Begegnung zweier Molekeln liefert nun ein Beispiel, für welches der Satz vom Virial nicht mehr gilt, jedoch durch einen etwas allgemeineren leicht ersetzt werden kann. Aus den sechs Gleichungen (2) folgt nämlich

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{w^2}{2} = \frac{m_1}{2} u_1^2 + \frac{m_2}{2} u_2^2 = \frac{1}{2} r \varphi(r) + \frac{m_1}{4} \frac{d^2(r_1^2)}{dt^2} + \frac{m_2}{4} \frac{d^2(r_2^2)}{dt^2} \quad (3)$$

wenn u_1 und u_2 die relativen Geschwindigkeiten der Molekeln gegen den Schwerpunkt bezeichnen. Die Zeitdauer des Zusammenstosses sei τ , d. h. zwischen beiden Zeitmomenten, zwischen welchen $r < R$ ist (r_1 und r_2 sollen am Anfangs- und Endesmomente R_1 und R_2 werden) soll die Zeit τ vergehen. Der Winkel, welchen die relative Geschwindigkeit u_1 mit dem Radius r_1 zur Zeit t einschliesst, soll ϕ_1 betragen, und in den Momenten $t = 0$ und $t = \tau$ die Werthe ϕ_1^0 , ϕ_1' erlangen; Analoges soll für m_2 gelten. Dabei rechnen wir die Radii r_1 , r_2 als aus m_1 resp. m_2 nach dem Schwerpunkte hin gerichtet. Demgemäss ist

$$\begin{aligned} \frac{dr_1}{dt} &= -u_1 \cos \phi_1 & \frac{dr_2}{dt} &= -u_2 \cos \phi_2 \\ \phi_1' &= \pi - \phi_1^0 & \phi_2' &= \pi - \phi_2^0 \end{aligned}$$

zu setzen. Wird (3) mit dt multiplicirt, von 0 bis τ integrirt, und darauf mit τ dividirt, so kommt

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{w^2}{2} - \frac{1}{2} r \varphi(r) = \frac{m_1 R_1 u_1^0 \cos \phi_1^0 + m_2 R_2 u_2^0 \cos \phi_2^0}{\tau} \quad (4)$$

oder auch

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{w^2}{2} - \frac{1}{2} r \varphi(r) = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{w^0 R \cos \phi^0}{\tau} \quad (5)$$

wenn ϕ^0 den spitzen Winkel zwischen w^0 und R bezeichnet, und ein waagerechter Strich Mittelwerthe, die sich auf die Zeit τ beziehen, andeutet. Für den Specialfall

$$\varphi(r) = \frac{C m_1 m_2}{r^n}, \quad U = \frac{C m_1 m_2}{(n-1) r^{n-1}}$$

kann $r \varphi(r)$ mit $(n-1) U$ vertauscht werden. Aus diesen Gleichungen folgt, dass in unperiodischen Bewegungen die kinetische Energie grösser ist, als das Virial; setzen wir $\tau = \infty$, so werden beide gleich; wir haben den Satz von Clausius wiedergefunden.

In der Folge werden wir die Winkel $2\theta_s$ und $2\omega_s$ zu kennen brauchen, um deren Betrag die Linie $m_1 m_2$ und die relative Geschwindigkeit w im Zusammenstosse gedreht werden. Die Winkel θ_s resp. ω_s werden also von der anfänglichen Richtung der Verbindungslinie $m_1 m_2$, resp. der relativen Geschwindigkeit mit derjenigen Richtung eingeschlossen, welche diese Linien bei grösster Annäherung der Molekeln haben. Die minimale Entfernung der Molekeln im Zusammenstosse will ich mit s bezeichnen.

In jedem Momente des Zusammenstosses ist

$$\omega = \phi^0 - \phi + \theta$$

und zur Zeit $t = \frac{\tau}{2}$:

$$\theta_s - \omega_s = \frac{\pi}{2} - \phi^0 \quad (7)$$

Nun ist bekanntlich:

$$-tg \phi dr = r d\theta \quad (8)$$

und:

$$r^2 d\theta = w^0 R \sin \phi^0 dt \quad (9)$$

woraus folgt:

$$\frac{d^2(r^2)}{dt^2} = \frac{2 w^0 R \sin \phi^0}{\sin^2 \phi} \frac{d\phi}{dt} \quad (10)$$

Andererseits lässt sich wegen

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \quad r = r_1 + r_2$$

die Gleichung (3) unter der Form schreiben

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{w^2}{2} - \frac{1}{2} r \varphi(r) = \frac{1}{4} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{d^2(r^2)}{dt^2}$$

und setzt man hierin den zuletzt für $\frac{d^2(r^2)}{dt^2}$ gefundenen Ausdruck (10), indem man dt mit $-\frac{rtg \phi}{w^0 R \sin \phi^0} dr$ ersetzt (vergl. 8 u. 9), so wird erhalten

$$d\phi = -\frac{w^2 - \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} r \varphi(r)}{w^0^2} \frac{r^2 \sin^2 \phi}{R^2 \sin^2 \phi^0} tg \phi d \log r$$

oder auch, nach (8)

$$d\phi = \frac{\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{w^2}{2} - \frac{1}{2} r \varphi(r)}{\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{w^2}{2}} d\theta \quad d\omega = \frac{\frac{1}{2} r \varphi(r)}{\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{w^2}{2}} d\theta$$

Daraus ergibt sich endlich, wenn man Mittelwerthe nicht, wie früher, auf aufeinanderfolgende Zeitmomente, sondern auf aufeinanderfolgende Winkелеlemente bezieht,

$$\theta_s = \frac{\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{w^2}{2} - \frac{1}{2} r \varphi(r)}{\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{w^2}{2} - \frac{1}{2} r \varphi(r)} \left(\frac{\pi}{2} - \phi^0 \right) \quad \omega_s = \frac{\frac{1}{2} r \varphi(r)}{\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{w^2}{2} - \frac{1}{2} r \varphi(r)} \left(\frac{\pi}{2} - \phi^0 \right)$$

§ 3. Unter N Molekeln eines Gases findet man nach dem Clerk-Maxwell'schen Gesetze

$$\frac{N}{a \sqrt{\pi}} e^{-\frac{x'^2}{a^2}} dx'$$

solche, für welche die der X -Axe parallele Geschwindigkeitscomponente zwischen den Grenzen x' und $x' + dx'$ liegt. Demgemäss ist

$$\frac{4N}{a^3 \sqrt{\pi}} v^2 e^{-\frac{v^2}{a^2}} dv \quad (1)$$

die Anzahl von Molekeln, deren Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ enthalten ist ¹⁾. In diesen Formeln stellt der Modulus a den Werth der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit vor. Aus dem Clerk-Maxwell'schen Gesetze ergibt sich nun folgendes. Betrachten wir eine Molekel Nr. 1; deren Geschwindigkeit

$$v_1 = \sqrt{x_1'^2 + y_1'^2 + z_1'^2}$$

ist. Zwischen den übrigen Molekeln findet man

$$\frac{N}{a \sqrt{\pi}} e^{-\frac{x'^2}{a^2}} dx',$$

deren X -Geschwindigkeitscomponente zwischen x' und $x' + dx'$ liegt. Setzen wir

$$x' = x_1' + \xi',$$

so ist ξ' gleich der X -Componente der relativen Geschwindigkeit aller dieser Molekeln gegen die erstere Molekel Nr. 1. Diese relative Geschwindigkeit soll w heissen und mit v_1 den Winkel γ bilden; die Ebene, die w und v_1 einschliesst, soll mit einer anderen, die durch v_1 einer fixen Geraden parallel gezogen ist, den Winkel φ einschliessen. Dann ist die Anzahl derjenigen Molekeln, für welche die Componenten der auf Molekel Nr. 1 bezogenen relativen Geschwindigkeit zwischen den Grenzen

$$\xi' \text{ und } \xi' + d\xi', \quad \eta' \text{ und } \eta' + d\eta', \quad \zeta' \text{ und } \zeta' + d\zeta'$$

liegen, gleich

$$\frac{N}{a^3 \pi^{3/2}} e^{-\frac{1}{a^2} [(x_1' + \xi')^2 + (y_1' + \eta')^2 + (z_1' + \zeta')^2]} d\xi' d\eta' d\zeta'$$

oder auch

$$\frac{N}{a^3 \pi^{3/2}} e^{-\frac{1}{a^2} (v_1^2 + w^2 - 2v_1 w \cos \gamma)} w^2 \sin \gamma dw d\gamma d\varphi \quad (2)$$

Um diese Formel, die unten zur Anwendung gelangt, zu prüfen, wollen wir die Molekeln nur der Grösse ihrer Geschwindigkeit nach, und nicht ihrer Richtung nach unterscheiden. Beachtet man, dass

¹⁾ J. Clerk-Maxwell, Illustrations of the dynamical theory of gases. Phil. Mag. (4). XIX. 1860. L. Boltzmann. Sitzungsberichte der Wiener Akademie. Bd. 63 und 66, 1871 und 1872.

$$\iint_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{-\frac{2v_1 w}{a^2} \cos \gamma} \sin \gamma d\gamma d\varphi = \frac{\pi a^2}{v_1 w} \left(e^{+\frac{2v_1 w}{a^2}} - e^{-\frac{2v_1 w}{a^2}} \right),$$

so findet man, dass unter N Molekeln

$$\frac{N}{a \sqrt{\pi}} \frac{w}{v} \left[e^{-\frac{(v-w)^2}{a^2}} - e^{-\frac{(v+w)^2}{a^2}} \right] dw \quad (3)$$

Molekeln sich mit einer relativen Geschwindigkeit, die zwischen w und $w + dw$ liegt, gegen eine gegebene Molekel bewegen, deren absolute Geschwindigkeit v gleich ist. Dieser wichtige Satz ist in der Prop. VIII der citirten Abhandlung Maxwell's enthalten.

§ 4. Danach müsste eine Molekel, die sich mit der Geschwindigkeit v bewegt, in der Zeiteinheit mit

$$\frac{1}{v} \frac{NR^2 \sqrt{\pi}}{a \cdot v} \int_0^\infty w^2 \left[e^{-\frac{(v-w)^2}{a^2}} - e^{-\frac{(v+w)^2}{a^2}} \right] dw \quad (1)$$

anderen Molekeln zusammentreffen, wenn mit ν das Gasvolumen bezeichnet ist. Diese Anzahl (1) ist mit der Grösse B von O. E. Meyer ¹⁾ identisch:

$$B = NR^2 \sqrt{\pi} \left[a e^{-\frac{v^2}{a^2}} + \frac{a^2 + 2v^2}{v} \int_0^{\frac{v}{a}} e^{-x^2} dx \right]$$

Dem Ausdrucke (1) kann die letzte Form leicht gegeben werden, indem $\nu = 1$ gesetzt und $w - v$, $w + v$ zu neuen Variablen gewählt werden. Indessen scheint mir die Form (1) bequemer zu sein. Die mittlere Anzahl Zusammenstösse C , die eine Molekel während der Zeiteinheit erfährt, ergibt sich z. B. aus

$$C = \frac{4}{a^3 \sqrt{\pi}} \int_0^\infty B e^{-\frac{v^2}{a^2}} v^2 dv \quad (2)$$

unmittelbar als

$$\frac{2 \sqrt{2\pi}}{v} NR^2 a$$

gleich, wenn man B unter der Form (1) benutzt, denn es ist bekanntlich

$$\int_0^\infty v e^{-\frac{v^2}{a^2}} \left[e^{-\frac{(v-w)^2}{a^2}} - e^{-\frac{(v+w)^2}{a^2}} \right] dv = \frac{\sqrt{\pi}}{2 \sqrt{2}} a w e^{-\frac{w^2}{2a^2}};$$

indessen nimmt O. E. Meyer, um dies zu berechnen, eine Reihenentwicklung vor.

¹⁾ O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase, 1877. § 136.

Nehmen wir jetzt an, jeder Zusammenstoß bedürfe einer Zeit τ , und es vergehe zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zusammenstößen einer Molekel ein Zeitintervall θ . Offenbar ist $\theta \cdot C = 1$. Setzen wir, dass jeder Zeit im Gase $N \cdot c$ Molekeln zusammenstossen, so dass stets $N \frac{c}{2}$ zusammenstossende Paare in der Gasmasse zugegen sind, und suchen wir c zu berechnen.

Während der Zeiteinheit finden in der gesamten Gasmenge $\frac{1}{2} N \cdot C$ Zusammenstöße statt; in der Zeit τ kommen also $\frac{1}{2} N \cdot C \cdot \tau$ Zusammenstöße vor. Dies ist die Zahl der gleichzeitig verlaufenden Zusammenstöße, wenn unter τ die mittlere Dauer eines Zusammenstoßes verstanden wird. (Es wird der letzte aus dieser Anzahl Zusammenstöße zur Zeit beginnen, zu welcher der erste endigt.) Danach ist die Anzahl gleichzeitig vorkommender Zusammenstöße $\frac{1}{2} N \frac{\tau}{\theta}$, und der oben definirte Coefficient c ist einfach dem Verhältnisse beider Zeitintervalle τ und θ gleich.

Diese Rechnung wollen wir nun strenger wiederholen. Um die Zeit τ zu berechnen, haben wir

$$\tau = 2 \int_0^R \frac{dr}{\sqrt{w^0{}^2 \left(1 - \frac{R^2}{r^2} \sin^2 \phi^0\right) + \frac{2(m_1 + m_2)}{m_1 m_2} (U - U^0)}}, \quad (3)$$

worin s das Minimum von r

$$s = \sqrt{1 + \frac{2(m_1 + m_2)}{m_1 m_2} \frac{U_s - U^0}{w^0{}^2}} \quad (4)$$

bedeutet. Zunächst ist also das Vertheilungsgesetz der Elemente w^0 und ϕ^0 in einzelnen Zusammenstößen aufzustellen. Aus der Endformel (3) des § 3 folgt, dass in der Zeiteinheit

$$\frac{4 N^2 R^2}{a^3 \nu} w w^0{}^2 e^{-\frac{v^2}{a^2}} \left[e^{-\frac{(v-w^0)^2}{a^2}} - e^{-\frac{(v+w^0)^2}{a^2}} \right] dw^0 dv \quad (5)$$

Zusammenstöße derart vorkommen, dass am Beginne derselben die relative Geschwindigkeit zwischen den Grenzen w^0 und $w^0 + dw^0$, die absolute Geschwindigkeit einer Molekel zwischen v und $v + dv$ liegen. Daraus berechnet sich die Zahl derjenigen Zusammenstöße, die nur durch die die relative Geschwindigkeit betreffende Bedingung sich auszeichnen, zu

$$\frac{N^2 R^2 \sqrt{2\pi}}{a^3 \nu} w^0{}^3 e^{-\frac{w^0{}^2}{2a^2}} dw^0 \quad (6)$$

Da ferner $2 \sin \phi^0 \cos \phi^0 d\phi^0$ die Wahrscheinlichkeit dafür angiebt, dass der Winkel ϕ^0 zwischen ϕ^0 und $\phi^0 + d\phi^0$ liegt, so haben wir

$$\frac{2 N^2 R^2 \sqrt{2\pi}}{a^3 \nu} \tau w^0{}^3 e^{-\frac{w^0{}^2}{2a^2}} \sin \phi^0 \cos \phi^0 d\phi^0 dw^0 \quad (7)$$

als Anzahl gleichzeitiger Zusammenstöße anzusehen, in welchen die relative Geschwindigkeit und der Anfangswinkel (w^0, R) zwischen unendlich nahen Grenzen liegen.

Als Ausdruck für den Procentsatz c der zu einer beliebigen Zeit zusammenstossenden Molekeln erhalten wir aus (7)

$$\frac{c}{2} = \frac{N R^2 \sqrt{2\pi}}{a^3 \nu} \int_W^\infty \int_\Psi^\pi \tau w^3 e^{-\frac{w^2}{2a^2}} \sin \phi \cos \phi d\phi dw \quad (8)$$

Hierin bedeuten W und Ψ untere Grenzen für w^0 und ϕ^0 , bei welchen eine unperiodische Bewegung noch möglich ist; sie hängen gänzlich vom Wirkungsgesetze ab. Beispielsweise sei die zwischen Molekeln wirksame Kraft der n ten Potenz der Entfernung verkehrt proportional. Ist ein Minimum von r , das s heissen mag, überhaupt möglich, so muss es folgender Beziehung genügen

$$\left(\frac{R}{s}\right)^2 \sin^2 \phi^0 = 1 + \frac{U^0}{\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{w^0{}^2}{2}} \left[\left(\frac{R}{s}\right)^{n-1} - 1 \right];$$

dieselbe ist mit Gl. (4) identisch. Zur Abkürzung soll

$$\frac{R}{s} = x, \quad \frac{U^0}{\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{w^0{}^2}{2}} = k$$

gesetzt werden, wodurch eine trinomische Gleichung entsteht

$$x^2 \sin^2 \phi^0 = 1 + k (x^{n-1} - 1)$$

und zur Untersuchung solcher hat bekanntlich Gauss eine elegante Methode ersonnen ¹⁾. Beginnen wir mit dem Falle $k < 1$; alsdann müssen wir offenbar drei weitere Fälle besonders betrachten: $n > 3$, $n = 3$, $n < 3$.

a) Ist $n > 3$, so hat die Grösse λ von Gauss den Werth $(1 - k)^{\frac{n-3}{2}} \frac{k^{\frac{n-1}{2}}}{\sin^{2(n-1)} \phi^0}$; danach hat unsere Gleichung gar keine positive Wurzel, wenn

$$\sin^{2(n-1)} \phi^0 < \frac{(n-1)^{n-1}}{4(n-3)^{n-3}} k^{\frac{n-1}{2}} (1 - k)^{\frac{n-3}{2}}$$

Dagegen hat sie zwei positive Wurzeln, wenn

$$\sin^{2(n-1)} \phi^0 > \frac{(n-1)^{n-1}}{4(n-3)^{n-3}} k^{\frac{n-1}{2}} (1 - k)^{\frac{n-3}{2}}$$

1) C. F. Gauss, Werke, Bd. III. p. 85. 1866.

Trifft also erstere Bedingung zu, so nähern sich beide Molekeln bis zur Entfernung Null; trifft die zweite, so gelangen sie bis zur gegenseitigen Distanz s , um von da an auseinanderzugehen. Damit ist auch ψ berechnet:

$$\psi = \arcsin \left[\frac{(n-1)^{\frac{1}{2}}}{2^{\frac{1}{n-1}} (n-3)^{\frac{n-3}{2(n-1)}}} k^{\frac{n-3}{2(n-1)}} (1-k)^{\frac{1}{n-1}} \right]$$

b) Ist $n = 3$, so erhält ψ den Werth

$$\psi = \arcsin \sqrt{k}$$

c) Ist endlich $n < 3$, so hat obige Gleichung immer positive Wurzeln aufzuweisen, so dass also $\psi = 0$ wird.

In allen diesen drei Fällen wurde $k < 1$ vorausgesetzt; im Integrale ist also

$$W = \sqrt{\frac{2(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}} U^0$$

zu setzen. Ist dagegen w^0 kleiner als dieser Grenzwert W , damit also $k > 1$, so wird aus der Begegnung stets ein mehr oder wenig stabiles System entspringen, oder werden die beweglichen Punkte sich zur Distanz Null sich nähern müssen, so dass jedenfalls eine schnell verlaufende Annäherung und Auseinandergehen, wie solche oben vorausgesetzt wurden, nicht mehr möglich wären.

Somit lassen sich die Zeit τ , sowie die Grenzwerte W und ψ berechnen, wenn das Kraftgesetz gegeben ist; und sind τ , W und ψ bekannt, so ergibt sich nach Formel (8) der Coefficient c . Als erste Annäherung darf man τ gleich $2R \cos \phi^0 / w^0$ setzen, diesem Werthe nähert sich bei beliebigem Kraftgesetze die Grösse τ , falls die kinetische Energie der Molekeln sehr gross ist. Alsdann wird $c = \frac{4}{3} N \pi R^3 / \nu$, d. h. c gleicht in erster Annäherung dem Verhältnisse des Gesamttinhaltes aller R -Kugeln zum Gasvolumen.

§ 5. Ich will nun das Problem vielfacher Zusammenstösse behandeln, in welchen drei, vier u. s. w. Molekeln gleichzeitig zusammentreffen. Zuvor werde ich jedoch als Hülfstheorem beweisen, dass die Geschwindigkeit, mit welcher der Schwerpunkt zweier zusammenstossender Molekeln während des Zusammenstosses geradlinig fortschreitet, stets dem Maxwell'schen Vertheilungsgesetze genügt.

Alle Molekeln sollen dabei gleiche Massen haben. In der gesamten Gasmenge findet man

$$\frac{4N}{a^3 \sqrt{\pi}} v_1^2 e^{-\frac{v_1^2}{a^2}} dv_1 \quad \text{und} \quad \frac{4N}{a^3 \sqrt{\pi}} v_2^2 e^{-\frac{v_2^2}{a^2}} dv_2$$

Molekeln, deren Geschwindigkeiten zwischen v_1 und $v_1 + dv_1$, resp. v_2 und $v_2 + dv_2$ liegen. Ein Zusammenstoss zwischen zwei Molekeln, die diesen Kategorien angehören, finde derart statt, dass der von den Geschwindigkeitsrichtungen eingeschlossene Winkel zwischen ζ und $\zeta + d\zeta$ liege. Wenn wir uns einen Raumtheil mit der einen Molekel fix verbunden denken, so dass er in der Zeiteinheit den Gesamttinhalt $\frac{1}{2} \pi R^2 w \sin \zeta d\zeta$ durchwandert, so muss die zweite Molekel in diesem Wegvolumen sich befinden, damit ein Zusammenstoss vorgeschriebener Art erfolge; und so denn ist die Zahl derjenigen Zusammenstösse, in welchen die Geschwindigkeiten v_1 und v_2 sowie der Winkel ζ zwischen unendlich nahen Grenzen enthalten sind, gleich

$$\frac{8N^2 R^2}{a^6 \nu} v_1^2 v_2^2 w e^{-\frac{v_1^2 + v_2^2}{a^2}} \sin \zeta dv_1 dv_2 d\zeta$$

Hierin bedeutet w den Anfangswerth der relativen Geschwindigkeit. Da nun die Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung des Schwerpunktes V an die übrigen Grössen folgendermaassen gebunden ist

$$\left. \begin{aligned} v_1^2 + v_2^2 &= \frac{w^2}{2} + 2V^2 \\ w^2 &= v_1^2 + v_2^2 - 2v_1 v_2 \cos \zeta, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

so ist die Zahl derjenigen Zusammenstösse, für welche die drei Geschwindigkeiten V , w , v_1 zwischen den Grenzen V und $V + dV$, w und $w + dw$, v_1 und $v_1 + dv_1$ liegen,

$$\frac{16N^2 R^2}{a^6 \nu} V w^2 v_1 e^{-\frac{w^2}{2a^2} - \frac{2V^2}{a^2}} dV dw dv_1$$

Wird dieser Ausdruck nach v_1 und w integrirt und mit der gesamten Anzahl der stattfindenden Zusammenstösse verglichen, so liefert er die gesuchte Wahrscheinlichkeit einer Geschwindigkeit V , $V + dV$ des Schwerpunktes. Bei der ersten Integration ist jedoch zu beachten, dass für v_1 nicht von V und w unabhängige Grenzen bestehen; man überzeugt sich aus (1), dass in der That in $\frac{1}{4} w^2 + V^2 + Vw$ das Maximum, und in $\frac{1}{4} w^2 + V^2 - Vw$ das Minimum von v_1^2 gegeben ist, so dass

$$\frac{16N^2 R^2}{a^6 \nu} V^2 w^3 e^{-\frac{2V^2}{a^2} - \frac{w^2}{2a^2}} dw dV \quad (2)$$

Zusammenstösse in der Zeiteinheit vorkommen, in welchen V und w zwischen V und $V + dV$, w und $w + dw$ liegen. Gleichzeitig verlaufen also in der gesamten Gasmenge

$$\frac{32N^2 R^2}{a^6 \nu} \tau V^2 e^{-\frac{2V^2}{a^2}} w^3 e^{-\frac{w^2}{2a^2}} \sin \phi \cos \phi d\phi dw dV$$

derartige Zusammenstösse, in welchen noch überdies der Anfangswinkel (w , R) zwischen ϕ und $\phi + d\phi$ gegeben ist. Fragt man nach der Wahrscheinlichkeit eines solchen Zusammenstosses, so hat man diese Zahl mit der Anzahl aller gleichzeitigen Zusammenstösse, also mit Nc zu dividiren; dies liefert

$$\frac{8\sqrt{2}}{a^3V\pi} \frac{\tau w^3 e^{-\frac{w^2}{2a^2}} \sin \phi \cos \phi d\phi dw}{\int_W^\infty \int_{\phi'}^{\frac{\pi}{2}} \tau w^3 e^{-\frac{w^2}{2a^2}} \sin \phi \cos \phi d\phi dw} V^2 e^{-\frac{2V^2}{a^2}} dV$$

Integrirt man nach ϕ und w , so kommt als Werth der Wahrscheinlichkeit von V , $V + dV$ allein

$$\frac{4}{\left(\frac{a}{\sqrt{2}}\right)^3 V \pi} V^2 e^{-\left(\frac{a}{\sqrt{2}}\right)^2} dV$$

d. h. die Geschwindigkeiten V sind nach dem Maxwell'schen Gesetze vertheilt, wobei als neuer Modulus β die Grösse $\frac{a}{\sqrt{2}}$ eintritt.

Nunmehr berechnet sich die Anzahl dreifacher Zusammenstösse in folgender Weise. In der Zeiteinheit kommen

$$\frac{2N^2cR^2}{a^3\beta\nu} v w^2 e^{-\frac{v^2}{a^2}} \left[e^{-\frac{(v-w)^2}{\beta^2}} - e^{-\frac{(v+w)^2}{\beta^2}} \right] dv dw \quad \left(\beta = \frac{a}{\sqrt{2}} \right)$$

Zusammenstösse einzelner Molekeln mit Molekelpaaren vor, in welchen der Molekel eine Geschwindigkeit, die zwischen v und $v + dv$ liegt, zukommt, und die relative Geschwindigkeit beider an die Grenzen w und $w + dw$ gebunden ist. Daraus folgt die Anzahl dreifacher Zusammenstösse zu $\frac{1}{\nu} N^2cR^2 V \pi \sqrt{\alpha^2 + \beta^2}$; solche Zusammenstösse sind also seltener als die normalen im Verhältnisse $\sqrt{\frac{3}{2}} c : 1$.

In der folgenden Zusammenstellung ist auf Zahlenfactoren wie $\frac{1}{2}$, $\sqrt{\frac{3}{2}}$ u. s. w. keine Rücksicht genommen; dieselben sind unwesentlich, da es hier lediglich auf die Ordnungsgrösse der bezüglichen Ausdrücke ankommt. Mit Z ist $\frac{1}{2} \sqrt{2\pi} N^2 R^2 \alpha$ bezeichnet worden; die Coefficienten c' , c_1'' , c_2'' . . . sind in der Weise wie c zu bilden, indem unter τ die Zeitdauer eines entsprechenden Zusammenstosses verstanden wird; und zwar: in c' — dreier Molekeln, in c_1'' — zweier Molekelpaare untereinander, in c_2'' einer Molekel mit einer dreifachen Molekelgruppe u. s. w.

	Zweifache Z-stösse	Dreifache	Vierfache	
			zweier Paare	einer M. mit einer 3. M. Gruppe
Es findet statt	in der Zeiteinheit	Z	Zc	Zc'
zu jeder Zeit	Nc	Nc'	$Nc^2 c_1''$	$Ncc'c_2''$

Das Bildungsgesetz der Coefficienten c' , c_1'' , c_2'' allgemein zu erkennen dürfte wohl schwerlich gelingen; beiläufig will ich dabei stehen bleiben, dass ich sie als kleine Brüche betrachte, ebenso wie c . Die Anzahl der thatsächlich stattfindenden Zusammenstösse nimmt also rasch ab, wenn man von einfachen zu complicirteren schreitet.

§ 6. Wird ein gewisses Minimum für die kinetische Energie (und in gewissen Fällen für den Winkel ϕ^0 , wie oben an Beispielen gezeigt worden) nicht eingehalten, so entsteht nothwendiger Weise ein complicirteres System, ein Aggregat. Um deren Zahl zu berechnen, kann man sich der bereits angewandten Methode bedienen. Die Zeit, während welcher ein Aggregat erhalten bleibt, heisse ϑ , und ϑ hänge von w , von ϕ und noch von anderen Veränderlichen ab, die allgemein mit x symbolisirt seien; $f(x) dx$ bezeichne die Wahrscheinlichkeit, dass in einem Zusammenstosse, in dem ein Aggregat entsteht, x zwischen x und $x + dx$ liegt. Alsdann finden in der Zeiteinheit

$$\frac{2N^2R^2\sqrt{2\pi}}{a^3\nu} e^{-\frac{w^2}{2a^2}} w^3 \sin \phi \cos \phi f(x) dx d\phi dw$$

Zusammenstösse derartig statt, dass bei denselben w , ϕ und x zwischen w und $w + dw$, ϕ und $\phi + d\phi$, x und $x + dx$ liegen, und es sind gleichzeitig

$$\frac{2N^2R^2\sqrt{2\pi}}{a^3\nu} \iiint \vartheta e^{-\frac{w^2}{2a^2}} w^3 \sin \phi \cos \phi f(x) dx d\phi dw \quad (1)$$

Aggregate vorhanden. Die Integration muss in so viele Theile eingetheilt werden, als besondere Typen der zwischen ϑ , w , ϕ und x waltenden Beziehung vorkommen können. Ist z. B. die zwischen Molekeln wirksame Kraft der 3ten Potenz der Entfernung verkehrt proportional, so werden sich beide Molekeln bis zur Distanz Null nähern müssen:

- 1) wenn $\frac{m}{4} w^2 < U^0$, wie gross der Winkel ϕ auch sein mag;
- 2) wenn $\frac{m}{4} w^2 > U^0$, unter der Bedingung $\phi > \arcsin 2 \sqrt{\frac{U^0}{mw^2}}$.

Wird nun durch die Berührung die Bewegung einfach umgekehrt, so bleiben im Falle 1) die Molekeln auch nach der Berührung verbunden, dagegen im Falle 2) gehen sie auseinander.

Der Beweis der Gleichung (1) ist in der einfachen Bemerkung enthalten, dass kein einziges Aggregat, das sich vor dem Beginne eines Zeitraumes θ gebildet hat, nach Ende desselben noch bestehen kann; jedes hingegen, das später entstanden ist, noch diese Zeit durch existiren muss. Danach sind gleichzeitig so viele Aggregate vorhanden, als sich während der Zeit θ neu bilden.

Die Gesamtzahl Doppelaggregate heisse M ; wir haben

$$M = \frac{N^2}{\nu} \frac{2R^2 \sqrt{2\pi}}{a^3} \sum \iiint \partial e^{-\frac{w^2}{2a^2}} w^3 \sin \phi \cos \phi f(x) dx d\phi dw \quad (2)$$

wo das Summationszeichen die besprochene Verbindung verschiedener Integrale andeutet. Es sei diese Integralsumme gleich J , und

$$J \frac{2R^2 \sqrt{2\pi}}{a^3} = \frac{1}{f}$$

Dann ist

$$N^2 = M \cdot \nu \cdot f \quad 1)$$

Bezeichnen wir mit t die Temperatur und suchen $\frac{df}{dt}$ 2), so haben wir

$$-\frac{1}{f^2} \frac{df}{dt} = \frac{2R^2 \sqrt{2\pi}}{a^3} \left(\frac{dJ}{da} - \frac{3J}{a} \right) \frac{da}{dt}$$

$$\frac{d \log f(t)}{dt} = \left(\frac{3}{a} - \frac{1}{a^3 J} \sum \iiint \partial e^{-\frac{w^2}{2a^2}} w^5 \sin \phi \cos \phi f(x) dx d\phi dw \right) \frac{da}{dt}$$

In der Folge wird erwiesen werden, dass a^2 der Temperatur proportional sich ändert, so dass $ma^2 = kt$, wo k eine Constante bedeutet. Daher wird

$$\frac{d \log f(t)}{dt} = \frac{1}{2kt^2} \left(3kt - m \frac{\sum \iiint \partial e^{-\frac{w^2}{2a^2}} w^5 \sin \phi \cos \phi f(x) dx d\phi dw}{\sum \iiint \partial e^{-\frac{w^2}{2a^2}} w^3 \sin \phi \cos \phi f(x) dx d\phi dw} \right),$$

1) Das Problem der Dissociation, welches mit dem hier behandelten identisch ist, wurde von Gibbs und seinen Nachfolgern thermodynamisch discutirt und gelöst; kinetisch, oder wenigstens z. Th. kinetisch wurde es von Boltzmann, van der Waals, J. J. Thomson in Angriff genommen. Dennoch ist der moleculare Mechanismus der Erscheinung, namentlich derjenige des Zerfallens der Molekeln, keineswegs klar; ja sogar scheint die Gibbs'sche Gleichung mit der Voraussetzung, die Molekeln zerfielen in Zusammenstößen, unvereinbar zu sein. Ich selbst bin in bezüglichlichen Versuchen auf bedeutende Schwierigkeiten gestossen, so dass ich obige nicht rein kinetische Berechnung lieber zu Grunde legte. Die Gleichung $N^2 = M \cdot \nu \cdot f$ ist mit der Gibbs'schen identisch, insofern f nur von der Temperatur abhängig ist.

2) Ein ähnliches Verfahren ist von Boltzmann in Wied. Ann. Bd. 22. p. 64. 1884 eingeschlagen worden.

wo das letzte in der Klammer befindliche Glied den Mittelwerth \bar{w}^2 des Quadrates der relativen Anfangs-Geschwindigkeit in existirenden Aggregaten angiebt. Nun steht erfahrungsmässig die (mittlere) gesammte innere Energie der Aggregate zur mittleren Energie der fortschreitenden Bewegung der Molekeln in einem festen Verhältnisse, das durch die Grösse des Verhältnisses x beider spec. Wärmen bestimmt wird. Die erstere Energie sei $\frac{m}{4} \bar{w}^2 + \bar{\Pi}$, sodass also $\bar{\Pi}$ die mittlere potentielle Energie zweier Molekeln eines Aggregates in der Entfernung R bedeutet; die zweite Energie ist $\frac{3}{4} ma^2$, und das Verhältniss beider $(5 - 3x)/3(x - 1)$. Dadurch wird

$$\frac{d \log f(t)}{dt} = \frac{3x - 4}{x - 1} \frac{1}{t} + \frac{2\bar{\Pi}}{kt^2}$$

$$f(t) = A t^{\frac{3x - 4}{x - 1}} e^{-\frac{2\bar{\Pi}}{kt}}$$

erhalten; A ist von der Temperatur unabhängig. Diese allgemeine Form der Function f , $A t^{-n} e^{-\frac{m}{t}}$, ist auch von Gibbs gefunden worden. Ich setze also

$$M = \frac{1}{Av} N^2 e^{\frac{m}{t}} t^n, \quad m = \frac{2\bar{\Pi}}{k}, \quad n = \frac{4 - 3x}{x - 1}$$

und nehme an, wie es die thermodynamische Theorie verlangt, und das Experiment mit ziemlicher Annäherung bestätigt 1), dass A vom Volumen unabhängig ist.

§ 7. Wir setzten die Molekeln als überhaupt frei, erst in der Entfernung R aufeinanderwirkend voraus und wurden zum Schlusse geführt, dass alsdann von selbst in der Gasmasse complicirtere Systeme sich bilden müssen. Neben den freien Molekeln werden stets doppelte, dreifache, vierfache u. s. w. Molekelsysteme vorkommen, die in verschiedenartigster Weise durch Begegnungen einfacher Molekeln, doppelter, dreifacher u. s. w. Systeme miteinander entstehen können. Je nach dem Charakter ihrer inneren Bewegung werden alle diese Complexe in zwei Arten zerfallen: in Gruppen, deren Molekeln rasch aneinander vorübergehen (zusammenstossen) und Aggregate, deren Bestandtheile dauerhaft verbunden sind und nur durch äussere Kräfte gelöst werden können.

Da jede Categorie solcher Systeme ihren Antheil zum Gesamtdrucke des Gases liefert, so darf a priori vorausgesetzt werden, dass der Druck eines Gases durch keine einfache Function des Volumens und der Temperatur, sondern vielmehr durch eine unendliche Reihe darstellbar ist, deren rasch abnehmende Glieder den verschiedenartigen Molekelsystemen des Gases entsprechen.

1) Vgl. E. u. L. Natanson. Wied. Ann. Bd. 24. p. 464. 1885 u. Bd. 27. p. 616. 1886.

§ 8. Der Druck eines Gases wird am einfachsten berechnet unter Zugrundelegung des Satzes vom Virial. Mit diesem Satze wird die Gleichheit der Grössen behauptet, die man erhält, wenn man eine lange Zeit hindurch Gesamtsummen der kinetischen Energie und ebenso des Virials in jedem Augenblicke für alle Molekeln bildet und daraus die Mittelwerthe zieht. Diese augenblicklichen Summen der kinetischen Energie und des Virials sämtlicher Molekeln (deren Zahl wir in einer Gasmasse als sehr gross annehmen dürfen) können als unabhängig von der Zeit angesehen werden, so dass sie von ihren Mittelwerthen nicht merklich abweichen. Um ferner den augenblicklichen Mittelwerth (\bar{q}) irgend einer Grösse q , d. h. den Mittelwerth der sämtlichen q Werthe, die einzelnen Molekeln zukommen, zu berechnen, sei bemerkt, dass $\frac{dt}{\tau}$ die Wahrscheinlichkeit dafür angiebt, dass man, zufällig eine Gruppe zusammenstossender Molekeln wählend, dieselben im Zeitmomente t bis $t + dt$ des Zusammenstosses trifft ¹⁾; und ist T die Zeitdauer einer Bewegungsperiode in einem Aggregat, so ist $\frac{dt}{T}$ die analoge Wahrscheinlichkeit für ein Aggregat. Danach ist der oben definirte Mittelwerth (\bar{q}) durch folgende Ausdrücke, je nachdem er sich auf Molekelgruppen oder Aggregate bezieht, gegeben

$$(\bar{q}) = \int \dots \iint \int_0^\tau \frac{1}{\tau} q F dt dx dy \dots dz \quad (\bar{q}) = \int \dots \iint \int_0^T \frac{1}{T} q F dt dx dy \dots dz,$$

worin τ und $\int_0^\tau q dt$, beziehungsweise T und $\int_0^T q dt$ von beliebigen Veränderlichen x, y, \dots, z , deren Vertheilungsgesetz die Function F angiebt, abhängen. Nun sind die Integrale

$$\frac{1}{\tau} \int_0^\tau q dt \quad \frac{1}{T} \int_0^T q dt$$

den Mittelwerthen \bar{q} der Grösse q in einem Zusammenstosse resp. in einer Bewegungsperiode eines Aggregates gleich, so dass also

$$(\bar{q}) = \int \dots \iint \bar{q} F dx dy \dots dz \quad (1)$$

In dieser Weise wollen wir Mittelwerthe (\bar{q}) berechnen.

Im Volumen ν befinde sich N Molekeln, darunter $N(1-x)$ freie; $Nc_2, Nc_3, Nc_4 \dots$ Molekeln seien eben in zweifachen, dreifachen, vierfachen \dots Zusammenstössen begriffen; $Na_2, Na_3, Na_4 \dots$ Molekeln seien zu doppelten, dreifachen, vierfachen \dots Aggregaten verbunden. Die Summa $a_2 + c_2 + a_3 + c_3 + a_4 + c_4 + \dots$ ist offenbar gleich x . Bezeichnen wir Grössen, die sich auf Gruppen stossender Molekeln und auf Aggregate be-

¹⁾ Dabei ist τ wie oben die Zeitdauer eines Zusammenstosses.

ziehen, mit einem angesetzten c resp. a , wobei noch ein Zahlenindex die Zahl dazugehöriger Molekeln angiebt, und halten wir an der oben erläuterten Bezeichnung der Mittelwerthe fest, so haben wir die Virialgleichung nach dem Gesagten folgendermaassen zu schreiben:

$$\left. \begin{aligned} & \frac{3}{2} p\nu + N \frac{a_2}{2} \left(\overline{\frac{1}{2} r \varphi(r)} \right)_{a_2} + N \frac{c_2}{2} \left(\overline{\frac{1}{2} r \varphi(r)} \right)_{c_2} + \\ & + N \frac{a_3}{3} \left(\overline{\frac{1}{2} \Sigma r \varphi(r)} \right)_{a_3} + N \frac{c_3}{3} \left(\overline{\frac{1}{2} \Sigma r \varphi(r)} \right)_{c_3} + \\ & + \dots \end{aligned} \right\} = \left(\begin{aligned} & N(1-x) \frac{m}{2} \overline{(v^2)} + N \frac{a_2}{2} \frac{2m}{2} \overline{(V^2)}_{a_2} + N \frac{a_2}{2} \left(\overline{\frac{\Sigma mu^2}{2}} \right)_{a_2} + N \frac{c_2}{2} \frac{2m}{2} \overline{(V^2)}_{c_2} + N \frac{c_2}{2} \left(\overline{\frac{\Sigma mu^2}{2}} \right)_{c_2} + \\ & + N \frac{a_3}{3} \frac{3m}{2} \overline{(V^2)}_{a_3} + N \frac{a_3}{3} \left(\overline{\frac{\Sigma mu^2}{2}} \right)_{a_3} + N \frac{c_3}{3} \frac{3m}{2} \overline{(V^2)}_{c_3} + N \frac{c_3}{3} \left(\overline{\frac{\Sigma mu^2}{2}} \right)_{c_3} + \\ & + \dots \end{aligned} \right)$$

Hierin bedeuten p den auf die Flächeneinheit bezogenen Gasdruck, v die Geschwindigkeit freier Molekeln, V die Geschwindigkeit des Schwerpunktes eines Molekelsystems, u die relative Geschwindigkeit der Molekeln eines Systems gegen dessen Schwerpunkt.

Die Gleichung (2) kann bedeutend vereinfacht werden, indem man beachtet, dass

$$\frac{m}{2} \overline{(v^2)} = \frac{2m}{2} \overline{(V^2)}_{c_2} = \frac{3m}{2} \overline{(V^2)}_{c_3} = \dots = \frac{2m}{2} \overline{(V^2)}_{a_2} = \frac{3m}{2} \overline{(V^2)}_{a_3} = \dots = \frac{3}{4} m \alpha^2; \quad (3)$$

wo α wie früher den Geschwindigkeitsmodulus freier Molekeln bedeutet. Das Vertheilungsgesetz der Geschwindigkeiten freier Molekeln $\frac{4}{a^3} \frac{v^2 e^{-v^2/a^2} dv}{\sqrt{\pi}}$ liefert nämlich unmittelbar $\overline{(v^2)} = \frac{3}{2} \alpha^2$, $\frac{m}{2} \overline{(v^2)} = \frac{3}{4} m \alpha^2$.

Ferner wurde in § 5 als Vertheilungsgesetz der Geschwindigkeiten V_{c_2} der Ausdruck $4 V^2 e^{-V^2/\beta^2} dV / \beta^3 V \pi$ gefunden, wo $\beta = \frac{a}{\sqrt{2}}$.

Daraus folgt: $2m\beta^2 = m\alpha^2$, $\overline{(V^2)}_{c_2} = \frac{3}{2}\beta^2 = \frac{3}{4}\alpha^2$, $\frac{2m}{2} \overline{(V^2)}_{c_2} = \frac{3}{4} m \alpha^2$.

Kommen nun Zusammenstösse zwischen zweierlei Molekelarten m_1 und m_2 zu Stande, deren Moduli α und β der Beziehung $m_1 \alpha^2 = m_2 \beta^2$ genügen, so kann bewiesen werden, dass die Geschwindigkeiten der Schwerpunkte der entsprechenden complexen Gruppen wieder dem Maxwell'schen Gesetze folgen werden, wobei der neue Modulus γ der Beziehung

$$(m_1 + m_2) \gamma^2 = m_1 \alpha^2 = m_2 \beta^2$$

genügt. Es kommen nämlich

$$\frac{8 N_1 N_2 R^2}{\alpha^3 \beta^3} v_1^2 v_2^2 e^{-\left(\frac{v_1^2}{\alpha^2} + \frac{v_2^2}{\beta^2}\right)} w \sin \zeta d\zeta dv_1 dv_2$$

Zusammenstöße zwischen N_1 Molekeln m_1 und N_2 Molekeln m_2 derart vor, dass die Geschwindigkeiten beider und der von denselben eingeschlossene Winkel zwischen v_1 und $v_1 + dv_1$, v_2 und $v_2 + dv_2$, ζ und $\zeta + d\zeta$ liegen. Da nun

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{w^2}{2} + (m_1 + m_2) \frac{V^2}{2} = \frac{m_1 v_1^2}{2} + \frac{m_2 v_2^2}{2} \quad \text{oder} \quad (4)$$

$$\frac{w^2}{\alpha^2 + \beta^2} + \frac{V^2}{\frac{m_1}{m_1 + m_2} \alpha^2} = \frac{v_1^2}{\alpha^2} + \frac{v_2^2}{\beta^2} \quad \text{ist,}$$

so beträgt die Zahl derjenigen Zusammenstöße, in welchen die Geschwindigkeiten V , w , v_2 zwischen den Grenzen V und $V + dV$, w und $w + dw$, v_2 und $v_2 + dv_2$ liegen:

$$\frac{8 N_1 N_2 R^2}{\alpha^3 \beta^3} \cdot \frac{m_1 + m_2}{m_1} v_2 e^{-\frac{w^2}{\alpha^2 + \beta^2} - \frac{(m_1 + m_2) V^2}{m_1 \alpha^2}} w^2 V dw dV dv_2$$

und nach v_2 integriert¹⁾

$$\frac{16 N_1 N_2 R^2}{\alpha^3 \beta^3} V^2 e^{-\frac{(m_1 + m_2) V^2}{m_1 \alpha^2}} w^3 e^{-\frac{w^2}{\alpha^2 + \beta^2}} dw dV$$

Wird also eine Gruppe zweier Molekeln m_1 , m_2 zufällig getroffen, so besteht die Wahrscheinlichkeit

$$\frac{\tau V^2 e^{-\frac{V^2}{\frac{m_1 \alpha^2}{m_1 + m_2}}} w^3 e^{-\frac{w^2}{\alpha^2 + \beta^2}} \sin \phi \cos \phi d\phi dw dV}{\int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\pi \tau V^2 e^{-\frac{V^2}{\frac{m_1 \alpha^2}{m_1 + m_2}}} w^3 e^{-\frac{w^2}{\alpha^2 + \beta^2}} \sin \phi \cos \phi d\phi dw dV}$$

dass die Gruppe Elemente V , w , ϕ aufweisen wird, die zwischen V und $V + dV$, w und $w + dw$, ϕ und $\phi + d\phi$ liegen; und daraus ergibt sich, da τ von V unabhängig ist,

1) Dabei sind

$$V^2 + \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2}\right)^2 w^2 + \frac{2m_1}{m_1 + m_2} w V \quad \text{und} \quad V^2 + \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2}\right)^2 w^2 - \frac{2m_1}{m_1 + m_2} w V$$

als Grenzen für v_2^2 anzusehen; dieselben ergeben sich leicht, wenn man die Gleichung $v_1^2 = v_2^2 + w^2 - 2v_2 w \cos \gamma_2$ und daraus

$$v_2^2 + \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2}\right)^2 w^2 - 2 \frac{m_1}{m_1 + m_2} v_2 w \cos \gamma_2 = V^2, \quad \gamma_2 = \text{sp. Winkel } (v_2 w)$$

beachtet

$$\int_0^\infty \frac{V^2 e^{-\frac{V^2}{r^2}} dV}{V^2 e^{-\frac{V^2}{r^2}}} = \frac{4}{r^3 V \pi} V^2 e^{-\frac{V^2}{r^2}} dV, \quad \text{worin} \quad r^2 = \frac{m_1 \alpha^2}{m_1 + m_2} = \frac{m_2 \beta^2}{m_1 + m_2},$$

als Vertheilungsgesetz der Geschwindigkeit V . Damit ist der angeführte Satz bewiesen. Da nun dreifache Zusammenstöße in der Regel vorkommen, wenn freie Molekeln mit zweifachen Gruppen zusammentreffen; vierfache, wenn einfache, zweifache und dreifache Gruppen zusammentreffen u. s. w., so werden wir das allgemeine, bezüglich zweier Molekeln m_1 und m_2 bewiesene Theorem, schrittweise anwenden können.

Wird $m_1 = m$, mit dem Mod. α

$m_2 = 2m$, mit dem Mod. β gesetzt, so kommt

$$(\overline{V^2})_{c3} = \frac{3}{2} r^2 = \frac{3}{2} \frac{m}{3m} \alpha^2 = \frac{1}{2} \alpha^2; \quad \text{damit} \quad \frac{3m}{2} (\overline{V^2})_{c3} = \frac{3}{4} m \alpha^2.$$

Wird a) $m_1 = 2m$ (Mod. β)

$m_2 = 2m$ (Mod. β),

oder b) $m_1 = m$ (Mod. α)

$m_2 = 3m$ (Mod. γ)

gesetzt, so kommt

$$\text{a) } (\overline{V^2})_{c4} = \frac{3}{2} \delta^2 = \frac{3}{2} \frac{2m}{4m} \beta^2 = \frac{3}{4} \beta^2 = \frac{3}{8} \alpha^2, \quad \text{damit} \quad \frac{4m}{2} (\overline{V^2})_{c4} = \frac{3}{4} m \alpha^2 \quad \text{oder}$$

$$\text{b) } (\overline{V^2})_{c4} = \frac{3}{2} \delta^2 = \frac{3}{2} \frac{m}{m + 3m} \alpha^2 = \frac{3}{8} \alpha^2, \quad \text{damit} \quad \frac{4m}{2} (\overline{V^2})_{c4} = \frac{3}{4} m \alpha^2 \quad \text{u. s. w.}$$

Der auf Zusammenstöße bezügliche Theil der Gleichungen (3) ist also erwiesen. In derselben directen Weise denjenigen Theil dieser Gleichungen zu beweisen, welcher Aggregate betrifft, ist nicht ausführbar, wenigstens nicht ohne specielle Annahmen über die Zeitdauer ϑ . (S. § 6). Indem ich indessen hier zum Schlusse gelangte, dass die mittlere kinetische Energie der Schwerpunktsbewegung sämtlicher Gruppen zusammenstossender Molekeln auf den Werth $\frac{3}{4} m \alpha^2$ durch die Bedingungen der Zusammenstöße selbst gebracht wird, will ich weiter unten darauf eingehen, in welcher Weise die mittlere kinetische Energie beliebiger Aggregate mit der Zeit sich allmählig an denselben Grenzwert $\frac{3}{4} m \alpha^2$ nähern muss, wenn sie etwa anfänglich von $\frac{3}{4} m \alpha^2$ verschieden war.

Ausser den Gleichungen (3) müssen noch folgende Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} \left(\sum \frac{1}{2} m \overline{u^2}\right)_{a2} &= \frac{1}{2} \left(\sum r \overline{\varphi(r)}\right)_{a2} \\ \left(\sum \frac{1}{2} m \overline{u^2}\right)_{a3} &= \frac{1}{2} \left(\sum r \overline{\varphi(r)}\right)_{a3} \\ \left(\sum \frac{1}{2} m \overline{u^2}\right)_{a4} &= \frac{1}{2} \left(\sum r \overline{\varphi(r)}\right)_{a4} \quad \text{u. s. w.} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

berücksichtigt und in die Virialgleichung eingeführt werden; in denselben wird die Periodicität der inneren Bewegung in Aggregaten ausgedrückt. Dadurch verschwinden in der Virialgleichung sämtliche Glieder die in (5) vorkommen ¹⁾, und man erhält

$$\frac{3}{2} p\nu = \frac{3}{4} N m a^2 \left(1 - x + \frac{a_2}{2} + \frac{c_2}{2} + \frac{a_3}{3} + \frac{c_3}{3} + \dots \right) +$$

$$+ N \frac{c_2}{2} \left(\sum \frac{1}{2} m \bar{u}^2 - \frac{1}{2} r \varphi(r) \right)_{c_2} + N \frac{c_3}{3} \left(\sum \frac{1}{2} m \bar{u}^2 - \frac{1}{2} r \varphi(r) \right)_{c_3} + \dots$$

Bedenkt man, dass x der Reihe $a_2 + c_2 + a_3 + c_3 + \dots$ gleich ist, und erinnert man sich der in § 2 gegebenen, dort mit (5) bezeichneten Formel, so kann man auch

$$p\nu = \frac{N m a^2}{2} \left(1 - \frac{a_2}{2} - \frac{c_2}{2} - \frac{2a_3}{3} - \frac{2c_3}{3} - \dots \right) +$$

$$+ N \frac{c_2}{3} \left(\frac{m w^0 R \cos \phi^0}{2\tau} \right) + N \frac{2c_3}{9} \left(\frac{1}{2} \sum m \bar{u}^2 - \frac{1}{2} \sum r \varphi(r) \right)_{c_3} + \dots$$

schreiben. Um den mit $N \frac{c_2}{3}$ multiplicirten Mittelwerth zu ermitteln, müssen wir aus § 4 anführen, dass die Wahrscheinlichkeit, in einem zweifachen Zusammenstosse die relative Anfangsgeschwindigkeit und deren Winkel mit dem Anfangsradius zwischen w und $w + dw$, ϕ und $\phi + d\phi$ zu treffen,

$$\frac{2 N R^2 \sqrt{2\pi}}{a^3 \nu} \frac{\tau}{c_2} e^{-\frac{w^2}{2a^2}} w^3 \sin \phi \cos \phi d\phi dw$$

beträgt, die Gleichung sich also nachstehend gestaltet

$$p\nu = \frac{N m a^2}{2} \left(1 - \frac{a_2}{2} - \frac{c_2}{2} - \frac{2a_3}{3} - \frac{2c_3}{3} - \dots \right) + \quad (6)$$

$$+ \frac{N^2 R^3 m \sqrt{2\pi}}{3 a^3 \nu} \int_W^\infty \int_\Psi^{\frac{\pi}{2}} w^4 e^{-\frac{w^2}{2a^2}} \sin \phi \cos^2 \phi d\phi dw + N \frac{2c_3}{9} \left(\frac{1}{2} \sum m \bar{u}^2 - \frac{1}{2} \sum r \varphi(r) \right)_{c_3} + \dots$$

Dies kann endlich, mit Rücksicht auf die Definition von c_2 :

$$\frac{1}{2} c_2 = \frac{N R^2 \sqrt{2\pi}}{a^3 \nu} \int_W^\infty \int_\Psi^{\frac{\pi}{2}} \tau w^3 e^{-\frac{w^2}{2a^2}} \sin \phi \cos \phi d\phi dw$$

1) Mit dieser Bemerkung wird wohl klarer, weshalb die Atombewegung in Gasmolekeln auf den Gasdruck keinen Einfluss übt, und sich Gasmolekeln in mancher Beziehung wie einfache materielle Punkte verhalten.

noch folgendermaassen umgeschrieben werden

$$p\nu = \frac{N m a^2}{2} \left(1 - \frac{a_2}{2} + \frac{N R^2 \sqrt{2\pi}}{a^3 \nu} \int_W^\infty \int_\Psi^{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{w^2}{3a^2} \cdot \frac{2R \cos \phi}{w} - \tau \right) w^3 e^{-\frac{w^2}{2a^2}} \sin \phi \cos \phi d\phi dw \right) -$$

$$- \frac{N m a^2}{2} \left(\frac{2a_3}{3} + \frac{2c_3}{3} + \dots \right) + N \frac{2c_3}{9} \left(\sum \frac{1}{2} m \bar{u}^2 - \frac{1}{2} \sum r \varphi(r) \right)_{c_3} + \dots \quad (7)$$

Das Doppelintegral kann je nach dem Kraftgesetze verschiedene Werthe haben. Das dritte Glied in der Klammer soll b_2 , das Doppelintegral selbst J heissen, so dass $b_2 = \frac{N R^2 \sqrt{2\pi} J}{a^3 \nu}$; dieses Glied will ich wieder in einigen speciellen Fällen beispielsweise berechnen.

Wirken die Molekeln gar nicht aufeinander, so ist offenbar $W = 0$, $\Psi = 0$, $\tau = 2 R \cos \phi / w$, und $b_2 = 0$. Wirken sie nach dem Newton'schen Gesetze, so findet man aus Gl. (3), § 4

$$\frac{\tau}{2} = \frac{w R \cos \phi}{w^2 - \frac{4}{m} U} - \frac{2}{m} \frac{U R}{\left(w^2 - \frac{4}{m} U \right)^{3/2}} \log \left[\frac{w^2 - \frac{2}{m} U + w \cos \phi \sqrt{w^2 - \frac{4}{m} U}}{\sqrt{w^2 \sin^2 \phi \left(w^2 - \frac{4}{m} U \right) + \frac{4}{m^2} U^2}} \right]$$

$$\Psi = 0.$$

Hierin bedeuten w , R , ϕ , U Anfangswerthe der rel. Geschwindigkeit, des Abstandes, des Winkels (w, R) und der Kräftefunction für zwei zusammenstossende Molekeln. Wird dieser Ausdruck statt τ in das Integral J eingesetzt, so entsteht ein complicirtes Integral, das jedoch unter der Voraussetzung, U sei klein gegen den Mittelwerth von w^2 , sich nahe auf

$$J = \sqrt{\frac{\pi}{2}} R h^2 a^3 \left[1 + \frac{8}{9 \sqrt{\pi}} h e^{-h^2} - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^h e^{-x^2} dx \right]$$

reducirt; das Verhältniss $\frac{2U}{m a^2} = \frac{3}{2} \frac{U}{E}$, wo E den Mittelwerth der kinetischen Energie freier Molekeln bedeutet, ist h^2 gleich gesetzt worden. Daraus folgt nun weiter

$$b_2 = \frac{9}{8} \frac{U}{E} \frac{\frac{4}{3} N \pi R^3}{\nu} \left(1 + \frac{8}{9} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sqrt{\frac{U}{E}} e^{-\frac{3}{2} \frac{U}{E}} - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{\frac{3}{2} \frac{U}{E}}} e^{-x^2} dx \right)$$

Das Integral $\int_0^h \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} dx$ hat den Werth 1, wenn $h = \infty$ ist; daher sind J und b_2 immer positive Grössen.

Es lässt sich zeigen, dass b_2 in allen Fällen die Form

$$j \frac{4}{3} \frac{N \pi R^3}{\nu} \frac{U}{E}$$

haben muss, wo j ein reiner Zahlenfactor ist; ist U/E klein, so kann man j als constant voraussetzen, und dies muss in wirklichen Gasen der Fall sein.

Interessant ist es hier den Fall, wenn sich die Kraft der 3ten Potenz der Entfernung verkehrt proportional ändert, zu untersuchen. Man überzeugt sich leicht, dass alsdann

$$\frac{\tau}{2} = \frac{w R \cos \phi}{w^2 - \frac{4}{m} U} \quad \psi = \arcsin \frac{2}{w} \sqrt{\frac{U}{m}} \quad W = 2 \sqrt{\frac{U}{m}}$$

und daraus folgt $\int_{\psi}^{\pi/2} \sin \phi \cos^2 \phi d\phi = \frac{1}{3w^3} \left(w^2 - \frac{4}{m} U \right)^{3/2}$, $c_2 = \frac{4}{3} \frac{N \pi R^3}{\nu} e^{-\frac{2U}{ma^2}}$, also

$$J = 0, \quad b_2 = 0.$$

Dieses Glied verschwindet also in diesem Falle, als ob keine Wirkung stattfände.

Was die mit b_2 in derselben Klammer vorkommende Grösse a_2 betrifft, so ist nach § 6 und § 8 $M = Na_2/2$, und damit

$$\frac{a_2}{2} = \frac{N}{A\nu} e^{\frac{m}{t}} t^n = \frac{a}{\nu} e^{\frac{m}{t}} t^n$$

wo a , m , n von der Natur des Gases abhängige Constanten bedeuten.

§ 9. Jede Zustandsgleichung muss die Temperatur enthalten, und es wird gefragt, was die moleculare Definition der Temperatur unvollkommener Gase ist. In vollkommenen Gasen kann nur von einem Mittelwerthe der kinetischen Energie fortschreitender Bewegung die Rede sein; dagegen können in unvollkommenen Gasen verschiedene Mittelwerthe gebildet werden, und keineswegs scheint es mir statthaft zu sein, wenn man ohne Weiteres den allgemeinen Mittelwerth sämtlicher kinetischer Energie fortschreitender Bewegung als Temperaturmaass annimmt. Ich versuche den Beweis hier zu liefern, dass nicht dieser Mittelwerth, sondern die mittlere kinetische Energie der freien Molekeln allein das Temperaturmaass abgibt.

Wenn zwischen zwei gemischten Gasen I und II kein Wärmestrom fliesst, weder nach der Richtung I—II, noch nach derjenigen II—I, so soll angenommen werden, beide Gase besitzen gleiche Temperatur. Sind untereinander unsere Gase I und II gemischt, die aus $N_1 (1 - x_1)$ und $N_2 (1 - x_2)$ freien Molekeln m_1 und m_2 , aus Gruppen und Aggregaten $2m_1, 2m_2; 3m_1, 3m_2$; u. s. w. bestanden, so entstehen bald Gruppen und Aggregate $(m_1 + m_2)$, $(2m_1 + m_2)$, $(m_1 + 2m_2)$ u. s. w. Ich beginne damit, dass ich die gesammte Energiemenge berechne, die z. B. von den freien Molekeln m_1 in ihren Zusammenstössen während der Zeiteinheit gewonnen oder verloren wird.

Durch einen Zusammenstoss $m_1 m_2$ findet folgende Energieänderung statt. Mit 0 und $'$ mögen Grössen bezeichnet werden, die dem Anfangs- resp. Endesmomente des Zusammenstosses entsprechen; mit v_1, v_2 die absoluten Geschwindigkeiten, mit u_1 und u_2 die relativ gegen den Schwerpunkt genommenen Geschwindigkeiten von m_1 und m_2 , mit w deren gegenseitige relative Geschwindigkeit. Es ist

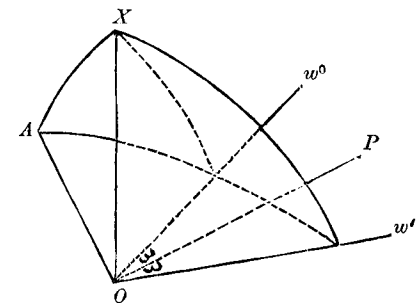
$$v_1' \cos(v_1' X) - v_1^0 \cos(v_1^0 X) = u_1' \cos(u_1' X) - u_1^0 \cos(u_1^0 X) \quad \text{u. s. w.}$$

$$u_1 \cos u_1 X - u_2 \cos u_2 X = w \cos w X \quad \text{u. s. w.}$$

$$m_1 u_1 \cos(u_1 X) + m_2 u_2 \cos(u_2 X) = 0 \quad \text{u. s. w.; und daraus}$$

$$v_1' \cos(v_1' X) - v_1^0 \cos(v_1^0 X) = \frac{m_2 w}{m_1 + m_2} (\cos(w' X) - \cos(w^0 X)), \quad (1)$$

wo $w = w' = w^0$ ist. In der beistehenden Zeichnung mögen OX, Ow^0, Ow' die Richtungen der X -Axe und der relativen Geschwindigkeit im Anfangs- und im Endesmomente des Zusammenstosses angeben. Der Winkel Ow^0, Ow' sei 2ω (in § 2: $2\omega_s$), und φ der Winkel, den die Bahnebene mit einer durch Ow^0 parallel der X -Axe gezogenen Ebene bildet. Alsdann ist



$$\cos(w' X) = \cos(w^0 X) \cos 2\omega + \sin(w^0 X) \sin 2\omega \cos \varphi, \quad \text{daraus}$$

$$\cos(w' X) - \cos(w^0 X) = -2 \sin \omega (\cos(w^0 X) \sin \omega - \sin(w^0 X) \cos \omega \cos \varphi) \quad (2)$$

Ziehen wir in der Bahnebene eine Gerade OA so, dass sie mit der w^0 Richtung den Winkel $(\frac{\pi}{2} - \omega)$ einschliesse, so haben wir darin die Symmetrieaxe der Bahn. Mit der Axe X bildet sie den Winkel

$$\cos(AX) = \cos(w^0 X) \sin \omega - \sin(w^0 X) \cos \omega \cos \varphi$$

Verbindet man dies mit den Gleichungen (1) und (2), so kommt

$$v_1' \cos(v_1' X) = v_1^0 \cos(v_1^0 X) - \frac{2m_2 w}{m_1 + m_2} \sin \omega \cos(A X) \quad \text{u. s. w. und ferner}$$

$$v_1'^2 = v_1^{0^2} + \frac{4m_2^2 w^2 \sin^2 \omega}{(m_1 + m_2)^2} - \frac{4m_2 v_1^0 w \sin \omega}{m_1 + m_2} \cos(v_1^0 A), \quad (3)$$

worin $\cos(v_1^0 A)$ noch mit $\cos \gamma \sin \omega + \sin \gamma \cos \omega \cos \delta$ ersetzt werden kann. Der Winkel γ wird von den w^0 und v_1^0 Richtungen gebildet; der Winkel δ von der Bahnebene und einer durch w^0 parallel v_1^0 gezogenen Ebene. In einem Zusammenstosse $m_1 m_2$ erfährt also die Energie der m_1 Molekel folgende Aenderung (4):

$$\frac{m_1}{2} v_1'^2 - \frac{m_1}{2} v_1^{0^2} = \frac{2m_2^2 m_1 w^2}{(m_1 + m_2)^2} \sin^2 \omega - \frac{2m_2 m_1 v_1^0 w}{m_1 + m_2} (\sin^2 \omega \cos \gamma + \sin \gamma \sin \omega \cos \omega \cos \delta)$$

§ 10. Diese Aenderung hängt also von den Anfangswerthen der Elemente w, ϕ, v, γ und δ ab; denn ω ist durch w und ϕ bestimmt. Bei der Bezeichnung dieser Anfangswerthe wollen wir fortan den Index 0 unterdrücken. Das Vertheilungsgesetz der angeführten Elemente ist leicht festzustellen. Bedeuten α und β die Geschwindigkeitsmoduli der freien m_1 und m_2 Molekeln, so findet man

$$\frac{2N_2 (1 - x_2)}{\beta^3 V \pi} e^{-\frac{v^2 + w^2 - 2vw \cos \gamma}{\beta^2}} w^2 \sin \gamma d\gamma dw$$

m_2 Molekeln, gegen welche die relative Geschwindigkeit einer m_1 Molekel zwischen w und $w + dw$, und der von w mit v_1 gebildete Winkel zwischen γ und $\gamma + d\gamma$ enthalten ist. Jede solche m_2 Molekel begegnet in der Zeiteinheit

$$\frac{4 N_1 (1 - x_1)}{\alpha^3 V \pi} R^2 w \sin \phi \cos \phi v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv d\phi d\delta$$

m_1 Molekeln derart, dass v_1 zwischen v und $v + dv$, und die Winkel ϕ und δ zwischen ϕ und $\phi + d\phi$, zwischen δ und $\delta + d\delta$ liegen. Unter allen diesen Bedingungen finden also

$$\frac{8 N_1 N_2 (1 - x_1) (1 - x_2) R^3}{\alpha^3 \beta^3 \pi} v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} w^3 e^{-\frac{v^2 + w^2 - 2vw \cos \gamma}{\beta^2}} \sin \gamma \sin \phi \cos \phi dw d\phi dv d\gamma d\delta$$

$m_1 m_2$ Zusammenstösse in der Zeiteinheit statt; in ihnen wird (vergl. Gl. (4), § 9) von den Molekeln m_1 die Energiemenge gewonnen:

$$\frac{16 N_1 N_2 (1 - x_1) (1 - x_2) R^2}{\alpha^3 \beta^3 \pi} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \times \quad (1)$$

$$\left[\frac{m_2}{m_1 + m_2} \iiint\limits_{0 \ 0 \ 0}^{\infty \ \infty \ \frac{\pi}{2} \ \pi} v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} w^5 e^{-\frac{v^2 + w^2 - 2vw \cos \gamma}{\beta^2}} \sin \gamma \sin^2 \omega \sin \phi \cos \phi d\delta d\gamma d\phi dv dw - \right.$$

$$- \iiint\limits_{0 \ 0 \ 0}^{\infty \ \infty \ \frac{\pi}{2} \ \pi} v^3 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} w^4 e^{-\frac{v^2 + w^2 - 2vw \cos \gamma}{\beta^2}} \sin \gamma \cos \gamma \sin^2 \omega \sin \phi \cos \phi d\delta d\gamma d\phi dv dw -$$

$$\left. - \iiint\limits_{0 \ 0 \ 0}^{\infty \ \infty \ \frac{\pi}{2} \ \pi} v^3 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} w^4 e^{-\frac{v^2 + w^2 - 2vw \cos \gamma}{\beta^2}} \sin^2 \gamma \sin \omega \cos \omega \sin \phi \cos \phi \cos \delta d\delta d\gamma d\phi dv dw \right]$$

Nach δ integrirt:

$$\frac{32 N_1 N_2 (1 - x_1) (1 - x_2) R^2}{\alpha^3 \beta^3} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \times \quad (2)$$

$$\left[\frac{m_2}{m_1 + m_2} \iiint\limits_{0 \ 0 \ 0}^{\infty \ \infty \ \frac{\pi}{2} \ \pi} v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} w^5 e^{-\frac{v^2 + w^2 - 2vw \cos \gamma}{\beta^2}} \sin \gamma \sin^2 \omega \sin \phi \cos \phi d\gamma d\phi dv dw - \right.$$

$$\left. - \iiint\limits_{0 \ 0 \ 0}^{\infty \ \infty \ \frac{\pi}{2} \ \pi} v^3 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} w^4 e^{-\frac{v^2 + w^2 - 2vw \cos \gamma}{\beta^2}} \sin \gamma \cos \gamma \sin^2 \omega \sin \phi \cos \phi d\gamma d\phi dv dw \right]$$

Ich betrachte nun die Grösse $\int_0^{\pi} \sin^2 \omega \sin \phi \cos \phi d\phi$, die in beiden Integralen vorkommt und J heissen mag. Dass J positiv ist, bedarf keines Beweises, und dies ist, wie sich zeigen wird, alles, was wir über J zu wissen brauchen. In einer ziemlich allgemeinen Voraussetzung kann J ausgerechnet werden; nach § 2 ist nämlich $\omega = h (\frac{1}{2} \pi - \phi)$, wenn h eine von den Mittelwerthen des Virials und der kinetischen Energie der zusammenstossenden Molekeln abhängige, in § 2 gegebene Grösse bedeutet. Unsere Voraussetzung besteht nun darin, dass h nicht mehr ϕ enthält. Alsdann ist

$$J = \frac{1}{4} - \frac{1}{8} \int_0^\pi \cos hx \sin x dx$$

$$\int_0^\pi \cos hx \sin x dx = \frac{\frac{\pi}{2} \cos \frac{h\pi}{2}}{\Gamma\left(\frac{3+h}{2}\right) \Gamma\left(\frac{3-h}{2}\right)} = \frac{2 \cos^2 \frac{h\pi}{2}}{1-h^2}$$

$$J = \frac{1}{4} \left(1 - \frac{\cos^2 \frac{h\pi}{2}}{1-h^2}\right) \quad (3)$$

Bei den weiteren Integrationen

$$\int_0^\pi e^{\frac{2vw}{\beta^2} \cos \gamma} \sin \gamma d\gamma = \frac{\beta^2}{2vw} \left(e^{\frac{2vw}{\beta^2}} - e^{-\frac{2vw}{\beta^2}} \right)$$

$$\int_0^\pi e^{\frac{2vw}{\beta^2} \cos \gamma} \sin \gamma \cos \gamma d\gamma = \frac{\beta^2}{2vw} \left(e^{\frac{2vw}{\beta^2}} + e^{-\frac{2vw}{\beta^2}} \right) - \frac{\beta^4}{4v^2w^2} \left(e^{\frac{2vw}{\beta^2}} - e^{-\frac{2vw}{\beta^2}} \right)$$

begegnet man keinen Schwierigkeiten; J ist als Function von w allein anzusehen. Obige Energiemenge wird danach

$$\frac{32 N_1 N_2 (1-x_1)(1-x_2) R^2}{\alpha^3 \beta^3} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \times \quad (4)$$

$$\left[\frac{m_2 \beta^2}{2(m_1 + m_2)} \iint_0^\infty v e^{-\frac{v^2}{\alpha^2} w^4} J \left(e^{-\frac{(v-w)^2}{\beta^2}} - e^{-\frac{(v+w)^2}{\beta^2}} \right) dv dw - \right.$$

$$\left. - \frac{\beta^2}{2} \iint_0^\infty v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2} w^3} J \left(e^{-\frac{(v-w)^2}{\beta^2}} + e^{-\frac{(v+w)^2}{\beta^2}} \right) dv dw + \right.$$

$$\left. + \frac{\beta^4}{4} \iint_0^\infty v e^{-\frac{v^2}{\alpha^2} w^2} J \left(e^{-\frac{(v-w)^2}{\beta^2}} - e^{-\frac{(v+w)^2}{\beta^2}} \right) dv dw \right]$$

Die Integrale

$$\int_0^\infty v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \left(e^{-\frac{(v-w)^2}{\beta^2}} + e^{-\frac{(v+w)^2}{\beta^2}} \right) dv \text{ und } \int_0^\infty v e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \left(e^{-\frac{(v-w)^2}{\beta^2}} - e^{-\frac{(v+w)^2}{\beta^2}} \right) dv$$

werden leicht reducirt auf

$$\frac{e^{-\frac{w^2}{\alpha^2 + \beta^2}}}{(\alpha^2 + \beta^2)^{3/2}} \int_0^\infty x^2 \left(e^{-\frac{(x-u)^2}{r^2}} + e^{-\frac{(x+u)^2}{r^2}} \right) dx \text{ u. } \frac{e^{-\frac{w^2}{\alpha^2 + \beta^2}}}{\alpha^2 + \beta^2} \int_0^\infty x \left(e^{-\frac{(x-u)^2}{r^2}} - e^{-\frac{(x+u)^2}{r^2}} \right) dx$$

$$\left[x = v \sqrt{\alpha^2 + \beta^2} ; u = \frac{\alpha^2 w}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2}} ; r = \alpha \beta \right], \text{ woraus man leicht}$$

$$\frac{\alpha^3 \beta \sqrt{\pi}}{(\alpha^2 + \beta^2)^{3/2}} \left(\frac{\beta^2}{2} + \frac{\alpha^2 w^2}{\alpha^2 + \beta^2} \right) e^{-\frac{w^2}{\alpha^2 + \beta^2}} \text{ und } \frac{\alpha^3 \beta \sqrt{\pi}}{(\alpha^2 + \beta^2)^{3/2}} w e^{-\frac{w^2}{\alpha^2 + \beta^2}}$$

als ihre respectiven Werthe erkennt. Setzt man dies in den Ausdruck (4) ein, und nimmt noch einige Umformungen vor, so ergibt sich die übergeführte Energiemenge zu

$$16 \sqrt{\pi} \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} N_1 N_2 (1-x_1)(1-x_2) R^2 \frac{m_2 \beta^2 - m_1 \alpha^2}{(\alpha^2 + \beta^2)^{3/2}} \int_0^\infty w^5 J e^{-\frac{w^2}{\alpha^2 + \beta^2}} dw \quad (5)$$

Die Function J ist niemals gleich Null, mithin ist auch $\int_0^\infty w^5 J e^{-\frac{w^2}{\alpha^2 + \beta^2}} dw$

niemals gleich Null; x_1 und x_2 sind selbstverständlich viel kleiner als 1; und damit kann der Energiestrom zwischen den m_2 und den m_1 Molekeln nur dann verschwinden (und alsdann muss er verschwinden), wenn $m_2 \beta^2 = m_1 \alpha^2$ geworden ist.

Wird (3) als Werth der Function J angenommen, so kann (5) noch etwas weiter ausgerechnet werden, und zwar wird dafür (6):

$$4 \sqrt{\pi} \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} N_1 N_2 (1-x_1)(1-x_2) R^2 \sqrt{\alpha^2 + \beta^2} (m_2 \beta^2 - m_1 \alpha^2) \left(1 - \frac{J'}{(\alpha^2 + \beta^2)^2} \right)$$

$$J' = \int_0^\infty w^5 \frac{\cos^2 \frac{h\pi}{2}}{1-h^2} e^{-\frac{w^2}{\alpha^2 + \beta^2}} dw$$

erhalten. Der bereits bewiesene Schluss kann alsdann folgendermaassen illustriert werden. Ist $h < 1$, und ein Bogen $\varphi \leq \frac{\pi}{2}$, so ist $\sin h\varphi > h \sin \varphi$; daher ($\varphi = \frac{1}{2} \pi$): $\sin(h \frac{\pi}{2}) > h$, oder

$$\frac{\cos^2 \frac{h\pi}{2}}{1 - h^2} < 1 \quad \text{daher}$$

$$\int_0^\infty w^5 e^{-\frac{w^2}{\alpha^2 + \beta^2}} \frac{\cos^2 \frac{h\pi}{2}}{1 - h^2} dw < \int_0^\infty w^5 e^{-\frac{w^2}{\alpha^2 + \beta^2}} dw, \quad \text{d. h.}$$

$$J' < (\alpha^2 + \beta^2)^3, \quad \text{d. h.}$$

$$1 - \frac{J'}{(\alpha^2 + \beta^2)^3} > 0$$

Der Ausdruck (6) verschwindet nur, wenn $m_1 \alpha^2 = m_2 \beta^2$ ist.

Aus diesen Formeln wird klar, dass zwischen den Molekeln m_1 und m_2 ein Energiestrom so lange besteht, bis die mittlere kinetische Energie beider Categorien gleich gross geworden ist. Ist dies eingetreten, so hat die in beliebiger (endlicher) Zeit von den einen auf die anderen Molekeln übertragene Energiemenge den Werth Null, es besteht Wärmegleichgewicht ¹⁾. Was die complicirteren Gruppen $2m_1, 2m_2, (m_1 + m_2), \dots$ betrifft, so wurde in § 5 und § 8 bewiesen, dass die neuen Geschwindigkeitsmoduli dieser Gruppen: $\alpha_1, \beta_1, \gamma, \dots$ den Bedingungen

$$2m_1 \alpha_1^2 = m_1 \alpha^2; \quad 2m_2 \beta_1^2 = m_2 \beta^2; \quad (m_1 + m_2) \gamma^2 = m_1 \alpha^2 = m_2 \beta^2; \dots$$

unterworfen sind; danach genügt die nämliche Bedingung $m_1 \alpha^2 = m_2 \beta^2$, die zum Wärmegleichgewichte zwischen den freien Molekeln einzig wesentlich ist, auch dazu, Wärmegleichgewicht unter freien Molekeln und complicirteren Gruppen, sowie unter complicirteren Gruppen selbst walten zu lassen. Hierbei ist auf die innere Energie complicirterer Gruppen keine Rücksicht genommen. Dass dadurch die Bedingung des Wärmegleichgewichtes sich ändere, scheint sehr unwahrscheinlich zu sein. Für vielatomige Gase müsste alsdann das A v o g a d r o 'sche Gesetz seine Geltung verlieren. Andererseits wäre aber in einem unvollkommenen Gase ein Wärmegleichgewicht zwischen sämtlichen Arten der Bestandtheile unmöglich, wenn die Bedingung dazu auch nur für eine Combination zweier Arten von $m_1 \alpha^2 = m_2 \beta^2$ verschieden wäre. Denn, insofern der Zustand des Gases stabil sein sollte, müsste die Energie stets von einer Art zur andern in vorgeschriebener Weise circulieren. Jede Circulationsrichtung ist aber ebenso möglich, als die entgegengesetzte; und eine stetige Circulation ist danach ausgeschlossen.

¹⁾ Das Problem des Wärmegleichgewichtes vollkommener Gase ist bekanntlich von M a x w e l l, B o l t z m a n n und T a i t mit vielem Erfolg behandelt worden. Dies geschah jedoch in der Hypothese elastischer Kugeln und waren dabei selbstverständlich andere Zwecke als hier angestrebt.

Sind die Temperaturen zweier Gase gleich, falls die Mittelwerthe der kinetischen Energie ihrer freien Molekeln gleich sind, so kann dieser Mittelwerth nur eine Function der Temperatur allein, und von der besonderen Natur des Gases unabhängig sein. In Uebereinstimmung mit der gewöhnlichen conventionellen Annahme ist $\frac{1}{2} m_1 \alpha^2 = \frac{1}{2} m_2 \beta^2 = \dots = \lambda t$ zu setzen; λ ist eine für alle Gase gleiche Constante.

§ 11. Wird $N\lambda$ mit R bezeichnet, so kann man die Gleichung (7), § 8 unter der Form

$$pv = Rt \left(1 - \frac{a_2}{2} + b_2 - \frac{2a_3}{3} + b_3 - \frac{3a_4}{4} + b_4 - \dots \right) \quad (1)$$

schreiben; hierin ist das Volumen (anstatt wie früher mit v) mit ν , die absolute Temperatur mit t bezeichnet. Das Doppelintegral in der Gl. (7), welches sich auf bimoleculare Zusammenstösse bezieht, und in § 8 berechnet wurde, heisst auch hier b_2 , während b_3, b_4, \dots analoge Integrale bedeuten, die aus dem Zusammenziehen der Ausdrücke

$$- \frac{Nma^2}{2} \frac{2c_3}{3} \quad \text{und} \quad + N \frac{2c_3}{9} \left(\sum \frac{m}{2} \overline{u^2} - \frac{1}{2} \sum r \varphi(r) \right)_{c_3};$$

$$- \frac{Nma^2}{2} \frac{3c_4}{4} \quad \text{und} \quad + N \frac{c_4}{6} \left(\sum \frac{m}{2} \overline{u^2} - \frac{1}{2} \sum r \varphi(r) \right)_{c_4} \quad \text{u. s. w.}$$

in der Gl. (7) entstehen müssten. Unter $\frac{1}{2}a_2, \frac{1}{3}a_3, \dots$ werden endlich, wie früher, die Procentsätze der zwei-, drei- u. s. w. molecularen Aggregate verstanden. Somit sind wir zu einer Zustandsgleichung gelangt, haben jedoch nur deren erste Glieder berechnet. Die übrigen will ich vernachlässigen. Wir hatten

$$\frac{a_2}{2} = \frac{ae^{\frac{m}{t}} t^n}{\nu} \quad b_2 = j \frac{U}{E} \frac{\frac{4}{3} N \pi R^3}{\nu}.$$

Da aber das Wirkungsgesetz nicht bekannt ist, so kann die Form von j und der Zusammenhang zwischen U, R, ν und t theoretisch nicht angegeben werden. Nach den bei der Untersuchung früherer Zustandsgleichungen gemachten Erfahrungen schien mir indessen am wahrscheinlichsten, dass die Grösse $j \cdot U \cdot \frac{4}{3} N \pi R^3$ in erster Annäherung von der Temperatur unabhängig und dem Volumen verkehrt proportional anzusetzen ist. Da weiter $E = \lambda t$ ist, so wird man auf die Gleichung $b_2 = \frac{b}{t \nu^2}$ geführt, wo b eine Constante bedeutet. Für n habe ich endlich $n = 1$ angenommen, indem ich mich von der Definition dieses Exponenten leiten liess, und das Verhältniss der spec. Wärmen eines fictiven Doppelgases (z. B. $C_2 O_4, N_2 H_6$ etc.) zu etwa 1,25 schätzte.

Eine angenäherte Zustandsgleichung kann also unter der Form

$$pv = Rt \left(1 - \frac{at e^{m/t}}{v} + \frac{b}{tv^2} \right) \quad (2)$$

geschrieben werden.

§ 12. Ehe ich einen Vergleich mit der Erfahrung anstelle, will ich diese Gleichung (2) der Formel

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = Rt,$$

auf die die Aufmerksamkeit der Physiker durch die so wichtige Untersuchung von van der Waals gelenkt wurde, an die Seite stellen. Wird mit k der kleine Bruch

$$\frac{b}{tv^2 \left(1 - \frac{at e^{m/t}}{v} + \frac{b}{tv^2} \right)}$$

bezeichnet, so darf (2) noch als

$$\left(p + \frac{aRt^2 e^{m/t}}{v^2(1-k)} \right) (v - vk) = Rt$$

geschrieben werden. Daraus wird man sehen, dass den van der Waals'schen Constanten Grössen a und b in der Gleichung (2) complicirte, von v und von t abhängige Ausdrücke entsprechen. Diese Gleichung haben wir in der That unter Voraussetzungen entwickelt, die von den van der Waals'schen Grundannahmen wesentlich abweichen. Van der Waals nimmt an, die Molekeln verhielten sich wie elastische Kugeln, die thatsächlich aneinander stossen und abprallen; er vernachlässigt die zwischen zusammentreffenden Molekeln wirkenden Kräfte und daher hat er auf die Entstehung complicirterer Systeme, Molekelgruppen und Aggregate, durchaus keine Rücksicht genommen. Das Glied $\frac{a}{v^2}$ wird aus einer weiteren Voraussetzung abgeleitet, wonach die äusseren Schichten jeder Gasmasse einem Moleculardrucke ausgesetzt sind, welcher, wie in tropfbaren Flüssigkeiten, von der Wirkung uncompensirter Molecularattractionen herrührt.

In dieser Abhandlung habe ich Gasmolekeln als fernwirkende Punkte, und den Zusammenstoss als eine, unter Wirkung gegenseitiger Kräfte stattfindende Bahnbewegung angesehen. Ich habe gefunden, dass alsdann nothwendiger Weise complicirtere Molekel-systeme entstehen und in der Gasmasse bestehen müssen, und dass diese Ursache ein Glied liefert, welches van der Waals der Anziehung äusserer Schichten zugeschrieben hat. Dabei hängt das Glied von der Temperatur ab.

Ohne auf die Frage einzugehen, ob in Gasen eine Oberflächenspannung sich fühlbar macht, mag hier bemerkt werden, dass wegen der Anziehung der äusseren Gasschichten durch diejenigen Schichten, die an Gefässwänden adhären, durch die Wände selbst u. s. w. der innere Druck jedenfalls abgeschwächt, vielleicht auch gehoben oder überwogen werden könnte; in der van der Waals'schen Auffassung bedarf dies einer Aufklärung.

Zweiter Theil: Zustandsgleichung.

§ 13. Die Kohlensäure, die am häufigsten experimentell und theoretisch untersucht wurde, wollen wir als Beispiel für die Anwendung unserer Zustandsgleichung wählen.

Unsere Einheiten sollen die Atmosphäre und das Normalvolum (oder dasjenige, welches das Gas bei 0° C. und dem Drucke 1 Atm. einnimmt) sein. Als R nehme ich an: $lg R = 3,56746$. Um anderweitige Constanten zu ermitteln, habe ich mich der Beobachtungen von Andrews über die Compressibilität der Kohlensäure bedient, und zwar in folgender Weise. Aus unserer Zustandsgleichung folgt:

$$v \left(1 - \frac{pv}{Rt} \right) + \frac{b}{tv} = ate^{m/t},$$

auf einer Isotherme muss danach die linke Seite constant sein. Hat man die Werthe von $v \left(1 - \frac{pv}{Rt} \right)$ in einer Isotherme berechnet, so lässt sich eine Constante $\frac{b}{t}$ finden, die, mit v dividirt, mit diesen Werthen eine constante Summe liefert. Dadurch hat man b und $ate^{m/t}$ gefunden. Wiederholt man dieses Verfahren mit mehreren Isothermen, so können alle drei Constanten berechnet werden. Aus den Versuchen von Andrews¹⁾ habe ich in dieser Weise gefunden:

$$lg b = 3,42853 \quad lg a = 7,60057 \quad lg m = 3,05693$$

Man kann auch umgekehrt mit den angeführten Constanten aus dem Volumen den Druck berechnen. In diesen Rechnungen ist indessen eine nicht zu beseitigende Fehlerquelle enthalten. Andrews hat den Druck mit einem verschlossenen Luftmanometer gemessen, und die unter „ p beobachtet“ angeführten Werthe sind unter Anwendung des Boyle'schen Gesetzes auf Luft erhalten worden. Dieses Verfahren muss nun zu Fehlern Anlass

1) Andrews, Philosophical Transactions. Vol. 159; 1869 und Vol. 166; 1876.

geben, die ich nach den von A magat¹⁾ für Luft veröffentlichten Daten annähernd schätzen will. Der beobachtete Druck ist danach: zwischen 30 und 60 Atm. um etwa 0,3 Atm. und zwischen 60 und 90 Atm. um etwa 0,4 bis 0,5 Atm. zu hoch; von da ab wird der Unterschied kleiner, und verschwindet bei 130 Atm. Dagegen ist schon bei 170 Atm. der angeführte Druck um etwa 4 Atmosphären, bei 220 Atm. um etwa 13 Atm., und bei 260 Atm. um etwa 24 Atm. niedriger als der wahre.

Versuche von Andrews.

v	p berech- net.	p beobach- tet.	v	p berech- net.	p beobach- tet.	v	p berech- net.	p beobach- tet.
Isotherme I: 6,5° C. Atm.			Isotherme III (Forts.): 31,1° C. Atm.			Isotherme V (Forts.): 64° C. Atm.		
1	0,06349	14,61	14,68	3	0,006395	72,11	73,83	
2	0,03458	24,41	24,81	4	0,003585	78,34	75,40	
3	0,02236	33,47	34,49					
Isotherme II: 13,1° C.			Isotherme IV: 48,1° C.			Isotherme VI: 100° C.		
1	0,013768	46,36	47,50	1	0,013631	62,47	62,60	
2	0,013037	47,46	48,76	2	0,008028	84,84	84,35	
				3	0,003949	122,10	109,40	
Isotherme III: 31,1° C.			Isotherme V: 64,0° C.			1	0,051180	22,52
1	0,013847	54,69	54,79	1	0,051180	22,52	22,56	
2	0,008966	67,08	67,60	2	0,026700	40,23	40,54	
				3	0,014185	78,96	80,25	
				4	0,006289	148,80	145,44	
				5	0,003615	257,70	223,57	

Unsere Gleichung giebt also das Verhalten der Kohlensäure bis 100 Atm. bei niedrigen, und bis 150 Atm. bei höheren Temperaturen vollkommen genau wieder; weiter fallen die Drucke zu gross aus, obwohl jedenfalls ein beträchtlicher Theil der Abweichung der oben erwähnten Unbestimmtheit in der Druckmessung zuzuschreiben ist. Die übrigbleibenden Abweichungen sind dem Einflusse des Gliedes $-\frac{1}{3}a_3$ zuzuschreiben, da dadurch die berechneten Drucke kleiner ausfallen müssten.

In denselben Einheiten und unter Zuhülfenahme derselben, aus den Andrews'schen Versuchen berechneten Werthen der Constanten sind die Ergebnisse einer Untersuchung von Roth²⁾ mit unserer Formel in der folgenden Tabelle verglichen.

1) A magat, Annales de Chimie et de Physique, 5; Vol. 19. p. 375.
2) Roth, Wied. Annalen. Bd. 11. p. 27. 1880.

Versuche von Roth.

v	p berech- net.	p beobach- tet.	v	p berech- net.	p beobach- tet.	v	p berech- net.	p beobach- tet.			
Isotherme I: 18,5° C. Atm.			Isotherme III: 99,6° C. Atm.			Isotherme IV: 183,8° C. Atm.					
1	0,04722	20,09	20,00	1	0,06535	20,07	20,00	1	0,08199	20,04	20,00
2	0,02826	30,71	30,00	2	0,05146	25,17	25,00	2	0,06519	25,04	25,00
3	0,01902	40,77	40,00	3	0,04194	30,47	30,00	3	0,05410	29,98	30,00
				4	0,03544	35,58	35,00	4	0,04603	35,00	35,00
				5	0,03072	40,52	40,00	5	0,03999	40,02	40,00
				6	0,02723	45,15	45,00	6	0,03528	45,06	45,00
				7	0,02415	50,21	50,00	7	0,03185	49,61	50,00
				8	0,02176	55,00	55,00	8	0,02890	54,33	55,00
				9	0,01950	60,45	60,00	9	0,02629	59,33	60,00
				10	0,01752	66,19	65,00	10	0,02377	65,12	65,00
				11	0,01601	71,37	70,00	11	0,02167	70,90	70,00
								12	0,02008	76,00	75,00
								13	0,01873	80,96	80,00
								14	0,01756	85,83	85,00

Die Uebereinstimmung ist vollkommen; auch bei 183,8° C. leisten unsere Constanten gute Dienste, obwohl die ihnen zu Grunde liegenden Andrews'schen Daten nur bis 100° C. reichen.

§ 14. Weit umfassender ist die von A magat¹⁾ ausgeführte Untersuchung, und desto mehr ist zu bedauern, dass A magat die von ihm benutzte Volumeinheit nicht näher präcisirt hat. Sarrau²⁾ hat berechnet, dass unsere bisherige Volumeinheit (Normalvolum) sich zur A magat'schen Einheit wie 1 : 0,0002868 verhält. Um unsere neuen Constanten zu berechnen hätten wir danach R und a mit 0,0002868, b mit $(0,0002868)^2$ zu dividiren, und m unverändert zu lassen. Wird noch der Druck in Metern Quecksilber, anstatt in Atmosphären ausgedrückt, so hätten wir folgende neue Constanten:

$$lg R = 0,99061 \quad lg a = \bar{3},14291 \quad lg b = 4,51321 \quad lg m = 3,05693$$

Indessen konnte ich mich durch Berechnung der Summe $v(1 - \frac{pv}{Rt}) + \frac{b}{v}$ leicht überzeugen, dass dieser Werth von a zu klein ist und nämlich mit 1,0514 (Mittelwerth des Verhältnisses von $ate^{m/t}$ nach A magat und nach Andrews) multiplicirt werden muss.

1) A magat, Annales de Ch. et de Ph. (5) T. XXII. p. 369. 1881.
2) Sarrau, Comptes Rendus, T. 101. p. 943. 1885.

Eigentlich sollte man alsdann den Factor 0,0002868 ändern und alle Constanten neu berechnen; obwohl dann die Uebereinstimmung besser geworden wäre, habe ich dies unterlassen. Ich nehme also an:

$$\lg R = 0,99061; \quad \lg a = 3,16466; \quad \lg b = 4,51321; \quad \lg m = 3,05693.$$

In der folgenden Tabelle sind, wie gesagt, die Amagat'sche Volumeinheit und das Quecksilbermeter als Einheiten zu Grunde gelegt.

Versuche von Amagat.

v	p berech- net.	p beobach- tet.		v	p berech- net.	p beobach- tet.		v	p berech- net.	p beobach- tet.	
Isotherme I: 35,1° C.				Isotherme III (Forts.): 50,0° C.				Isotherme VI (Forts.): 80,0° C.			
M				M				M			
1	78,67	30,11	30,0	10	8,16	210,5	190,0	6	13,35	140,27	130,0
2	51,62	40,12	40,0	11	7,98	225,2	210,0	7	10,91	184,2	160,0
3	34,50	49,03	50,0	12	7,83	238,7	230,0	8	9,65	229,5	200,0
4	19,50	58,37	60,0	13	7,64	257,9	260,0	9	8,96	268,3	240,0
5	10,36	66,35	70,0	14	7,48	275,1	290,0	10	8,50	302,7	280,0
6	8,70	105,53	100,0	15	7,37	288,4	320,0	11	8,19	331,5	320,0
7	8,00	141,97	140,0	Isotherme IV: 60,0° C.				Isotherme VII: 90,2° C.			
8	7,58	174,65	190,0	1	91,00	30,36	30,0	1	104,00	30,43	30,0
9	7,29	203,6	240,0	2	35,25	60,58	60,0	2	45,08	60,90	60,0
10	7,14	221,3	280,0	3	15,89	91,95	90,0	3	25,72	91,14	90,0
11	7,00	240,2	320,0	4	10,71	139,9	120,0	4	16,92	123,90	120,0
Isotherme II: 40,2° C.				5	9,43	178,8	150,0	5	12,97	161,55	150,0
1	82,00	30,01	30,0	6	7,62	310,4	320,0	6	8,52	333,74	320,0
2	25,00	57,53	60,0	Isotherme V: 70,0° C.				Isotherme VIII: 100,0° C.			
3	9,61	99,80	90,0	1	95,67	30,35	30,0	1	107,50	30,55	30,0
4	8,71	130,4	120,0	2	39,00	60,74	60,0	2	59,60	50,85	50,0
5	8,23	155,6	150,0	3	19,72	91,70	90,0	3	39,29	70,78	70,0
Isotherme III: 50,0° C.				4	12,58	147,8	120,0	4	28,11	90,71	90,0
1	86,33	30,28	30,0	5	10,40	174,5	150,0	5	21,13	111,85	110,0
2	59,25	40,25	40,0	6	7,89	324,6	320,0	6	16,85	134,44	130,0
3	42,90	50,07	50,0	Isotherme VI: 80,0° C.				7	15,43	145,86	140,0
4	21,86	68,66	70,0	1	99,84	30,40	30,0	8	13,31	170,8	160,0
5	12,00	94,67	90,0	2	53,70	50,77	50,0	9	11,94	196,4	180,0
6	9,91	128,6	110,0	3	34,00	70,77	70,0	10	10,41	243,5	220,0
7	9,15	153,9	130,0	4	23,06	90,86	90,0	11	9,41	293,5	270,0
8	8,73	173,7	150,0	5	16,77	113,52	110,0	12	8,84	333,4	320,0
9	8,41	192,6	170,0								

Der Unterschied zwischen berechneten und beobachteten Drucken, welcher bis etwa 120 Meter unbedeutend ist, wächst bei höheren Drucken; bald jedoch wird ein Maximum erlangt, die Differenz sinkt und bei niedrigeren Temperaturen geht sie ins negative über. Stellt eine horizontale Nulllinie die Amagat'schen Zahlen vor, so kann man sich die berechneten Werthe auf einer wellenförmigen Linie angeordnet denken, deren Wellenlänge zunimmt, und Amplitude abnimmt, wenn die Temperatur wächst. Unwillkürlich drängt sich die Erklärung dafür auf. Dass von 120 Metern an der berechnete Druck zu gross ist, rührt von dem in der Reihe fortgelassenen vierten negativen Gliede $-\frac{2}{3}a_3$ her; mit zunehmender Dichte beginnt dagegen der Einfluss des ebenfalls vernachlässigten fünften positiven Gliedes $+b_3$ sich fühlbar zu machen; dieses Glied wirkt auf das Resultat in gerade entgegengesetzter Weise und deshalb wird zuerst der positive Unterschied des berechneten und beobachteten Druckes vermindert, später aber (bis 60,0° C. noch unter 320 M. Druck) gänzlich gehoben und in's negative verwandelt.

Dieser Erklärung ist jedoch keine weitere Bedeutung beizulegen; erstens konnten die Constanten wegen der Unsicherheit in der Volumeinheit nicht scharf genug berechnet werden; zweitens entspricht z. B. bei 320 M. ein Fehler von 13 Metern Quecksilber einem Fehler von $1\frac{1}{2}$ Percent in der Volumenbeobachtung.

Zum Vergleiche unserer Formel mit anderen Zustandsgleichungen, z. B. mit derjenigen von Sarrau, kann Folgendes dienen:

Isotherme I: 35,1° C.				Isotherme VI: 80,0° C.				Isotherme VIII: 100° C.			
Druck nach				Druck nach				Druck nach			
Nr	Amagat	Sarrau	uns. Gl.	Nr	Amagat	Sarrau	uns. Gl.	Nr	Amagat	Sarrau	uns. Gl.
1	30,0 ^M	29,98 ^M	30,11 ^M	1	30,0 ^M	30,05 ^M	30,40 ^M	1	30,0	30,27	30,55
11	320,0	156,2	240,2	11	320,0	238,8	331,5	12	320,0	262,2	333,4

Was die van der Waals'sche Gleichung betrifft, so wird aus derselben

$$v \left(1 - \frac{pv}{Rt} \right) + \frac{b^2}{v-b} = \frac{a}{Rt} - b$$

erhalten, die linke Seite müsste also für jede Isotherme constant sein, selbst wenn die Constante a von van der Waals die Temperatur enthielte, wie von mehreren Seiten vermuthet worden ist. Nun hat diese linke Seite folgende Grösse l in den Amagat'schen Beobachtungsreihen:

Isotherme I: 35,1° C.				Isotherme III: 50,0° C.			
$p =$	30	60	70 ^M	$p =$	30	50	90
$l =$	18,00	17,53	35,34	$l =$	16,41	15,63	24,05

Isotherme VIII: 100° C.

p	=	30	70	130	160	180 ^m	
l	=	13,17	11,74	14,02	17,70	21,31	u. s. w.

Einige Reihen von Amagat enthalten sogar Volumina, die kleiner sind als die Grösse b von van der Waals.

§ 15. Regnault hat bekanntlich der Compressibilität der Kohlensäure zwei Untersuchungen¹⁾ gewidmet; er hat ebenfalls die Dichte²⁾ bei 0° und 100°, sowie den Ausdehnungs- und Spannungscoefficienten³⁾ gemessen. Durch eine Untersuchung von Thiesen⁴⁾ wird der Vergleich aller dieser Daten mit den Forderungen unserer Gleichung ungemein erleichtert. Thiesen hat keine Zustandsgleichung (selbst die allgemeinste Clausius'sche Gleichung mit sechs Constanten) als der Erfahrung entsprechend gefunden, und stellte sich die Aufgabe auf rein empirischem Wege eine Gleichung von der Form

$$p = Rt\delta (1 + T_1 \delta + T_2 \delta^2 + \dots)$$

zu untersuchen. Hierin sind mit $\delta = \frac{1}{v}$ die Dichte des Gases, mit T_1, T_2, \dots unbekannte Temperaturfunctionen bezeichnet. In der citirten Abhandlung hat Thiesen diejenigen Werthe von T_1 und T_2 berechnet, die sich aus den erwähnten Versuchen Regnault's ergeben, wenn man in der obigen Reihe keine weiteren Glieder, als die hingeschriebenen beachtet⁵⁾. Nun lässt sich unsere Gleichung als

$$p = Rt\delta \left(1 - ate^{m/t} \delta + \frac{b}{t} \delta^2\right)$$

schreiben, woraus sich ergibt, dass beide Gleichungen zusammenfallen, wenn

$$T_1 = -ate^{m/t} \quad T_2 = \frac{b}{t}$$

angenommen wird. Aus einer eingehenden Discussion der Dichtemessungen, die Regnault bei 0° C. und atmosphärischem, sowie bei kleineren Drucken angestellt hat, folgert Thiesen:

$$\frac{T_1}{Rt} = -0,00722 \text{ bei } 0^\circ \text{ C.}^6)$$

1) Regnault, Relation des expériences, T. I, p. 329, speciell p. 388–393; T. II, p. 236.

2) Regnault, Relation des expériences, I, p. 146–150.

3) Regnault, Relation des expériences, I, p. 82–84.

4) Thiesen, Wiedemann's Annalen. Bd. 24, p. 467; speciell p. 477–492. 1835.

5) Zwar rechnet Thiesen algebraisch noch mit dem vierten Gliede, bei numerischen Rechnungen lässt er ihn jedoch unbeachtet. In den Versuchen von Regnault spielt schon das dritte Glied eine kaum sicher zu stellende Rolle.

6) Thiesen l. c. p. 483.

Zur Druckeinheit ist die Atmosphäre gewählt; die Volumeneinheit ist gleichgültig. Mit den aus Andrews' Versuchen abgeleiteten Constanten findet man aus unserer Gleichung

$$\frac{T_1}{Rt} = -0,00703 \text{ bei } 0^\circ \text{ C.}$$

Die bei 100° C. ausgeführten Dichtemessungen Regnault's liefern, in analoger Weise behandelt,

$$\frac{T_1}{Rt} = -0,00156^1) \text{ bei } 100^\circ \text{ C.}$$

während unsere Gleichung $\frac{T_1}{Rt} = -0,00229$ bei 100° C. fordert. Indessen ist hier das experimentelle und nicht das theoretische Ergebniss falsch. Verbinden wir nämlich die bei 0° und 100° C. experimentell gefundenen Werthe von $\frac{T_1}{Rt}$, so ergibt sich

$$\frac{(T_1)_{100} - (T_1)_0}{Rt_0} = 0,005090 \quad (t_0 = 273),$$

während aus der Aenderung der Gasspannung von 0° bis 100° bei nahe gleicher Dichte dieselbe Grösse zu

$$\frac{(T_1)_{100} - (T_1)_0}{Rt_0} = 0,003284$$

folgt²⁾, und aus unserer Gleichung

$$\frac{(T_1)_{100} - (T_1)_0}{Rt_0} = 0,003893$$

sich berechnet. Die Dichtemessung bei 100° C. hat ein offenbar ungenaues Resultat geliefert. Jedenfalls steht unsere Zahl zwischen zwei experimentell gefundenen.

Die zweite Compressibilitätsreihe Regnault's geht bis zu 7 Atmosphären, so dass sich T_2 nicht berechnen lässt. Thiesen setzt $T_2 = 0$ und findet³⁾

$$\frac{T_1}{Rt} = -0,00617 \text{ bei } 9,2^\circ \text{ C.}$$

Aus unserer Gleichung folgt

$$\frac{T_1}{Rt} = -0,00614 \text{ bei } 9,2^\circ \text{ C.}$$

1) Thiesen l. c. p. 483.

2) Thiesen l. c. p. 491.

3) Thiesen l. c. p. 486.

Die erste Compressibilitätsreihe reicht dagegen bis zu 27,3 Atmosphären und entspricht der Temperatur 3,2° C. Leider war darin die Volumeneinheit veränderlich, wodurch ihr viel an Bedeutung abgeht. Thiesen hat die Daten Regnault's durch eine Interpolationsrechnung auf eine constante, unbekannte Volumeneinheit reducirt; dieselbe soll unserer mit x multiplicirten Volumeneinheit (dem Normalvolumen) gleich sein. Wird der Druck in Metern gegeben, so genügt den Versuchsergebnissen die Gleichung Thiesen's ¹⁾

$$\frac{p}{\delta} = 1,1834 - 0,011892 \delta + 0,0000333 \delta^2$$

in voller Strenge. Wir können x aus der Zahl 1,1834 berechnen, wenn wir wie oben $\lg R = 3,44827$ (der Druck wird in Metern gemessen) annehmen, und finden $x = 0,6552$. Aus den übrigen Coefficienten ergeben sich alsdann nach den Gleichungen $aRt^2e^{m/t} = 0,011892x^2$; $bR = 0,0000333x^3$ die Constanten a und b zu: $a = 0,0000003845$, $b = 0,003336$, während wir früher $a = 0,0000003986$, $b = 0,002682$ hatten.

§ 16. Unsere Constante m hat eine einfache physikalische Bedeutung. Mit m/t wurde in § 6 das Verhältniss $2\bar{H}/m\alpha^2$ bezeichnet; \bar{H} war die mittlere potentielle Energie zweier Molekeln in der Entfernung R , $\frac{3}{4}m\alpha^2$ ist der Mittelwerth der kinetischen Energie einer freien Molekel. Daher ist auch

$$\frac{m}{t} = \frac{\bar{H}N}{\frac{mNa^2}{2}} = \frac{\bar{H}N}{A t}, \quad m = \frac{\bar{H}N}{A}$$

wo N die gesammte Anzahl Molekeln, A eine aus dem Normal-Drucke und dem Normal-Volumen berechenbare Constante bedeutet. Nun liegt der Gedanke nahe, dass $\bar{H}N$, d. h. die Dissociationsarbeit der Aggregate, diejenige Arbeit vorstellt, die zum Verdampfen von N Molekeln Flüssigkeit zu verrichten ist; denn es scheint wahrscheinlich zu sein, dass eine Flüssigkeit, wenigstens zum grössten Theile, aus Aggregaten besteht. Es ist also der Zusammenhang $m = \frac{p}{A}$ zu vermuthen, wo p die innere latente Wärme ²⁾ der Masseneinheit bedeutet. Wird solche als die Masse eines Kilogramms angenommen, so hat man für Kohlensäure in Wärmemaass

$$A = \frac{10334}{1,293 \times 1,529 \times 425 \times 273} = 0,045142;$$

1) Thiesen l. c. p. 488.

2) oder innere Verdampfungswärme: Zeuner, Grundzüge der mech. Wärmetheorie. 1877, p. 271.

da ferner in unseren Rechnungen der aus den Andrews'schen Versuchen hergeleitete Werth von m

$$\lg m = 3,05693 \quad m = 1140,07$$

durchgehends angenommen wurde, so liefert unsere Vermuthung $\rho = 1140,07 \times 0,045142 = 51,46$ Kg. Cal. auf 1 Kg. CO_2 bezogen.

Um die (gesammte) Verdampfungswärme r der Kohlensäure zu bestimmen, hat Regnault einige Versuche ausgeführt ¹⁾ und bei 0° C. $r = 49,32$ gefunden; indessen hat er selbst dies Resultat als sehr unsicher hingestellt.

Zwischen den hier vorkommenden Grössen und der Dampfspannung besteht eine bekannte Beziehung. Verstehen wir unter s und σ das spec. Volum eines Kilogramms Kohlensäure in Dampf- resp. Flüssigkeitsform, unter p die Dampfspannung bei der Temperatur t und unter A das thermische Arbeits-Aequivalent, so ist

$$\frac{r}{Ap(s-\sigma)} = \frac{t}{p} \frac{dp}{dt}.$$

Nach den Dampfspannungsmessungen von Regnault berechnet aus dieser Gleichung Zeuner ²⁾, dass für Kohlensäure bei 0° C. $\frac{Ap(s-\sigma)}{r} = 0,13488$ ist. Dadurch wäre bei dieser Temperatur $\rho = 0,86512 r$, oder, wenn als Werth von r das obige Datum Regnault's angenommen würde, $\rho = 42,67$.

Weit zuverlässiger dürfte das Resultat ausfallen, wenn wir ausschliesslich nach der thermodynamischen Formel rechnen. Die Grössen s und σ sind zwar nie direkt gemessen worden; indessen können wohl diejenigen Werthe, die sich dafür aus der Clausius-Sarrau'schen Gleichung ergeben ³⁾, unmöglich viel von der Wahrheit abweichen. Aus der Sarrau'schen Tabelle findet man für 0° C. : $s = 0,02030$, $\sigma = 0,00227$, auf das Normalvolum der Kohlensäure bezogen. Da dieses 0,50579 eines Cubikmeters beträgt, so wird in dieser Einheit $s = 0,01027$; $\sigma = 0,00115$; $s - \sigma = 0,00912$. Nach der citirten Zeuner'schen Tabelle ist endlich für 0° C. $A(t \frac{dp}{dt} - p) = 5534,35$; so dass $\rho = 5534,35 \times 0,00912 = 50,47$ Kg. Cal., auf 1 Kg. CO_2 bezogen, gefunden wird. Aus dem Werthe der Constanten m fanden wir 51,46. Ist auch die Voraussetzung, welche dieser Rechnung zu Grunde liegt, hypothetisch (schon deshalb ist sie als erste Annäherung zu betrachten, dass auf die Abhängigkeit der Wärme ρ von der Temperatur keine Rücksicht genommen ist), so habe ich dennoch geglaubt auf eine so einfache und merkwürdige Beziehung hinweisen zu dürfen.

1) Regnault, Ann. de Chimie et de Physique (4), Vol. 24, p. 375. 1871.

2) Zeuner, Grundzüge der mech. Wärmetheorie. 1877. Anhang. p. XIX.

3) Sarrau, Comptes Rendus. T. 101. p. 1148. 1885.

§ 17. Unsere Zustandsgleichung erscheint, nach Potenzen von v geordnet, als eine Gleichung dritten Grades, so dass zur Aufstellung kritischer Gleichungen das bekannte van der Waals'sche Verfahren in Anwendung gebracht werden kann ¹⁾. Bringt man kritischen Grössen zur Unterscheidung den Index c bei, so kann man aus

$$3v_c = \frac{Rt_c}{p_c} \quad 3v_c^2 = \frac{aRt_c^2 e^{m/t_c}}{p_c} \quad v_c^3 = \frac{bR}{p_c}, \text{ und daraus}$$

$$t_c^3 e^{2m/t_c} = \frac{3b}{a^2} \quad p_c = \frac{R}{3a} e^{-m/t_c}.$$

die kritische Temperatur und den kritischen Druck berechnen. Zunächst wird die Temperatur aus der transcendentalen Gleichung und zwar folgendermaassen ermittelt. Mit $a = 0,00000039863$ und $b = 0,00268244$, wie in § 13 gefunden worden ist, berechnet sich $\log(3b/a^2)$ auf 10,70451. Andererseits nimmt $\log(t^3 e^{2m/t})$ (wo $m = 1140,07$ nach § 13) folgende Werthe an, wenn das Argument zwischen 304,1 und 304,4 enthalten ist:

$t = 304,1$ (31,1° C.);	$\log(t^3 e^{2m/t}) = 10,70533$
304,2 (31,2° C.)	10,70470
304,3 (31,3° C.)	10,70407
304,4 (31,4° C.)	10,70343

Die Temperatur, die der Gleichung genügt, liegt demgemäss zwischen 31,2° C. und 31,3° C., und kann, wie es die Tabelle beweist, vollkommen genau durch Proportionalitätsrechnung ermittelt werden. Man findet: $t_c = 31,23^\circ$ C. Nach Andrews' Versuchen wird $t_c = 30,92^\circ$ C. angenommen. Van der Waals hat aus seiner Gleichung diese Temperatur zu 32,5° C., Sarrau zu 32,7° C. berechnet. Mit Hilfe der Temperatur 31,23° C. wird ferner der Druck $p_c = 72,83$ Atm. gefunden. Aus Andrews' Angaben lässt sich nur folgern, dass der kritische Druck zwischen 74 und 75 Atm. liegt; van der Waals und Sarrau fanden 61 Atm., resp. 75,64 Atm.

§ 18. Die Kohlensäure kühlt sich ab, wenn sie sich, ohne äussere Arbeit zu leisten, ausdehnt. Dies wurde zuerst von Sir W. Thomson und J. P. Joule experimentell nachgewiesen ²⁾ und gleichzeitig hat Sir W. Thomson die thermodynamische Theorie des in seiner Beobachtungsanordnung stattfindenden eigenthümlichen Abkühlungsprocesses entwickelt ³⁾. Ist c_p die spec. Wärme des Gases bei const. Druck in mecha-

1) Van der Waals, Continuität u. s. w. Deutsche Uebersetzung. p. 92. 1881.

2) Joint scientific papers of J. P. Joule, publ. by the phys. Society of London. 1887. p. 215—361.

3) Ibidem p. 296 and 357.

nischen Einheiten ausgedrückt, so ist die Abkühlung Δt , die einem Druckgefälle Δp entspricht

$$c_p \frac{\Delta t}{\Delta p} = t \frac{dv}{dt} - v$$

Nun folgt aus unserer Gleichung

$$t \frac{dv}{dt} - v = \frac{am e^{m/t} - \frac{3b}{tv}}{1 - \frac{2at e^{m/t}}{v} + \frac{3b}{tv^2}}$$

Wird dies in eine Reihe entwickelt unter Vernachlässigungen, die für die vorhandenen Versuchsdaten ohne Bedeutung sind, so wird erhalten:

$$c_p \frac{\Delta t}{\Delta p} = am e^{m/t} + \left(\frac{2a^2 m e^{2m/t}}{R} - \frac{3b}{Rt^2} \right) \cdot p$$

Die spezifische Wärme der Kohlensäure habe ich zu 0,20246 (in Wärmemaass) angenommen; dies ist, nach Regnault, der zwischen 15° und 100° C. geltende Mittelwerth. Daraus ergibt sich, da wir zur Druckeinheit die Atmosphäre hier wählen wollen, $c_p = 0,01646$. Unsere Gleichung liefert folgendes:

Temperatur	$\frac{\Delta t}{\Delta p}$	Temperatur	$\frac{\Delta t}{\Delta p}$
12,84° C.	1,489 + 0,0157 p	54,00° C.	0,902 + 0,0051 p
20,00	1,351 + 0,0127 p	91,52	0,640 + 0,0023 p
35,60	1,110 + 0,0082 p	97,55	0,599 + 0,0018 p

In einzelnen Versuchen liessen Joule und Sir W. Thomson den anfänglichen Gasdruck zwischen 2 und 5 Atm. variiren, der Enddruck war dagegen stets von 1 Atm. wenig verschieden. In den ziemlich engen Druckgrenzen wurde keine Abhängigkeit der specifischen Abkühlung $\frac{\Delta t}{\Delta p}$ vom Drucke bemerkt. Da jedoch die Druckdifferenz nicht constant war, so müssen einzelne Abkühlungsgrössen durch Rechnung aufeinander reducirt werden. In der Versuchsreihe meines Bruders Eduard ¹⁾ wird die specifische Abkühlung unmittelbar gemessen, indem sowohl der Anfangs- als der Enddruck veränderlich und die Differenz beider constant sind; dadurch wird es auch ermöglicht die beobachtete Abkühlung auf einen bestimmten Druck zu beziehen, da beide extreme Drucke nicht weit (1 Atm.) von einander abstehen. Seine Versuchsergebnisse, die für 20° C. gelten, hat mein Bruder in der empirischen Gleichung zusammengefasst:

1) E. Natanson, Wied. Ann. Bd. 31. p. 518. 1887.

$$\frac{\Delta t}{\Delta p} = 1,18 + 0,0126 \cdot p$$

Nun fanden wir aus unserer Gleichung für 20° C.:

$$\frac{\Delta t}{\Delta p} = 1,35 + 0,0127 \cdot p$$

Wenn auch in den p -Coefficienten volle Uebereinstimmung herrscht, so ist doch ein beträchtlicher Unterschied (von 13 %) in den ersten Gliedern vorhanden. Dadurch werden die berechneten Werthe zu gross. In der folgenden Tabelle habe ich einige Versuchsergebnisse mit theoretischen Rechnungen verglichen; diese Beispiele genügen vollständig, um die betreffenden Verhältnisse klarzustellen.

Temperatur.	Mitteldruck.	Experiment.		Theorie.	
		Joule und Thomson ¹⁾ .	E. Natanson.	van der Waals ²⁾ .	Unsere Gleichung.
12,84° C.	2,5 Atm.	$\frac{\Delta t}{\Delta p} = 1,22$	—	—	1,52
19,08	1,5	1,16	—	0,90	1,40
20,00	1,0	1,14	—	—	1,36
20,00	1,5	—	1,23	—	1,37
20,00	2,5	—	1,25	—	1,38
20,00	9,0	—	1,28	—	1,46
20,00	17,0	—	1,38	—	1,56
20,00	24,5	—	1,49	—	1,66
35,60	2,5	1,02	—	—	1,13
54,00	3,0	0,89	—	—	0,92
91,52	3,0	0,70	—	0,64	0,64
97,55	3,0	0,64	—	—	0,61

§ 19. Ich habe für Ammoniak und schweflige Säure die nothwendigen Daten gefunden, um zu prüfen, ob die in § 16 vermuthete Beziehung auch für andere Gase als Kohlensäure gilt. Leider sind jedoch die Grenzen der Compressibilitätsuntersuchung Roth's ³⁾ nicht weit genug, um daraus alle Constanten und darunter m sicher berechnen zu können. Ich habe daher den entgegengesetzten Weg eingeschlagen: ich habe die innere latente Wärme und daraus m berechnet, die kritischen Temperaturen und Drucke habe ich zur Ermittlung der Constanten a und b benutzt. Damit sind alle Con-

1) Joint scientific papers. p. 265, 269, 350, 351.

2) Van der Waals, Continuität. p. 116.

3) Roth, Wied. Ann. Bd. 11. p. 29. 1880.

stanten im voraus bestimmt und können Compressibilitätscurven ohne empirische Constanten construiert werden.

Für Ammoniak hat Regnault ¹⁾ bei 7,8° C. $r = 294,2$ gefunden. Aus den Dampfspannungsmessungen desselben Physikers ²⁾ berechnet sich für 7,8° C. $\frac{t}{p} \frac{dp}{dt} = 9,9453$, daher ist $\rho = 264,62$. Als Dichte des Gases haben wir 0,5889; die Constante m folgt daraus zu $(264,62 \times 1,293 \times 0,5889 \times 273 \times 425) / 10334 = 2262,3$. Den kritischen Zustand haben Chappuis und Vincent ³⁾, andererseits Dewar ⁴⁾ untersucht und folgendes gefunden:

	t_c	p_c
Chappuis und Vincent	131,0° C.	113 Atm.
Dewar	130,0° C.	115 Atm.

Werden daraus Mittelwerthe gezogen und in die Gleichungen

$$b = \frac{R^2 t_c^3}{27 p_c^2} \quad a^2 = \frac{3b}{t_c^3 e^{2m/t_c}}$$

mit $R = 0,003702$ eingesetzt, so wird $a = 0,000000039765$, $b = 0,0025658$ erhalten.

Die Verdampfungswärme der schwefligen Säure ist Gegenstand mehrerer Bestimmungen gewesen. Es fanden

	Favre ⁵⁾	Favre u. Silbermann ⁶⁾	Chappuis ⁷⁾
$r =$	88,3	94,6	91,7

Die Temperatur ist nicht bekannt. Nach den Versuchen von Regnault ⁸⁾ ist (bei + 10° C.) $\frac{t}{p} \frac{dp}{dt} = 11,013$ und ändert sich wenig mit Temperaturwechsel, so dass ohne beträchtlichen Fehler $\rho/r = 0,91$, $\rho = 83,45$ (aus dem von Chappuis gegebenen Werthe) angenommen werden kann. Die Dichte ist 2,213; daher muss der Constanten m die Grösse 2681,05 ertheilt werden. Aus den kritischen Daten Saionchewsky's ⁹⁾: krit. Temp.: 155,4° C.; krit. Druck: 78,9 Atm. folgt ferner, mit $R = 0,003656$, $a = 0,000000029577$, $b = 0,0062533$.

1) Regnault, Ann. Chim. Phys. (4) T. 24. p. 375. 1871.

2) Regnault, Relation des expériences T. II. p. 535.

3) Chappuis et Vincent, Comptes Rendus, T. 101. p. 427. 1885.

4) Dewar, Philos. Magazine; (5) Vol. 18. p. 214. 1884.

5) Favre, Comptes Rendus. T. 39. p. 129. 1854.

6) Favre et Silbermann. Ann. Ch. Phys. (3) T. 37. p. 461. 1853.

7) Chappuis, Comptes Rendus T. 104. p. 897. 1887.

8) Regnault, Relation des expériences. T. II. p. 535.

9) Saionchewsky, Beiblätter, III. p. 741. 1879.

Mit diesen Constanten fordert unsere Gleichung folgende, in der Tabelle mit den Versuchen von Roth verglichene Compressibilität:

Ammoniak.

v	p berech- net.	p beobach- tet.	v	p berech- net.	p beobach- tet.	v	p berech- net.	p beobach- tet.
Isotherme I: 46,6° C. Atm.			Isotherme II: 99,6° C. Atm.			Isotherme III: 183,0° C. Atm.		
1	0,11760	8,78	9,50	1	0,11010	11,80	12,00	12,00
2	0,09408	10,57	11,50	2	0,06880	18,21	18,60	18,60
3	0,07058	13,22	14,75	3	0,04816	24,91	25,40	25,40
4	0,05880	15,01	16,60	4	0,02752	38,88	41,45	41,45

Schweiflige Säure.

v	p berech- net.	p beobach- tet.	v	p berech- net.	p beobach- tet.	v	p berech- net.	p beobach- tet.
Isotherme I: 58,0° C. Atm.			Isotherme II: 99,6° C. Atm.			Isotherme III: 183,2° C. Atm.		
1	0,11760	7,49	8,98	1	0,08854	12,87	14,0	14,0
2	0,10109	8,18	10,33	2	0,06074	17,20	18,0	18,0
3	0,08598	8,84	11,86	3	0,04613	20,36	24,0	24,0
4	0,07203	9,34	12,46	4	0,03177	23,77	32,0	32,0
						5	0,01150	99,38

Für Ammoniak und für schweiflige Säure bei 183,2° C. lässt die Uebereinstimmung nichts zu wünschen übrig, nur bei niedrigerer Temperatur stimmt unsere Gleichung mit dem Verhalten der schweifligen Säure weniger gut, worauf indessen angesichts der bekannten Anomalien, die sich bei diesem Körper bis 100° C. zeigen, kein grosses Gewicht zu legen ist. Es scheint also die Identität der in geeigneten Einheiten ausgedrückten Constanten m mit der inneren Verdampfungswärme auch für Ammoniak und schweiflige Säure zu bestehen.

§ 20. Mit diesen Rechnungen habe ich die Richtigkeit der gefundenen Zustandsgleichung nicht beweisen wollen. Was man als erfahrungsmässiges Material in derartigen Betrachtungen hinzuziehen muss, ist noch so wenig genau, dass auch verschiedene Gleichungen, wenn sie nur genügend complicirt sind und eine ausreichende Anzahl empirischer Constanten enthalten, mit der Erfahrung mehr oder weniger stimmen können.

Diejenigen Gleichungen, die vorgeschlagen worden sind ¹⁾ (mit alleiniger Ausnahme der van der Waals'schen) gehören nun in folgende Categorien: entweder stimmen sie unzweifelhaft mit der Erfahrung nicht, oder entsprechen sie derjenigen Versuchsreihe, an welche sie empirisch angepasst wurden, nicht aber anderweitigen Versuchsreihen, oder endlich werden sie durch besondere Complicirtheit und Vergrösserung der Constantenzahl in leidliche Uebereinstimmung mit den vorhandenen Beobachtungsdaten gebracht.

Van der Waals hat dagegen seine Gleichung an kinetische, wenn auch, meiner Ansicht nach (§ 12), anfechtbare Molecularbetrachtungen geknüpft. In der vorliegenden Abhandlung habe ich moleculare Betrachtungen, die von den van der Waals'schen abweichen, zu entwickeln und unter der Form einer Zustandsgleichung zu verwerthen versucht. Wenn auch der Vergleich mit der Erfahrung befriedigende Resultate ergab, so lehrt doch die Unvollkommenheit der theoretischen Herleitung, dass die Zustandsgleichung nicht als allgemein gültig hinzustellen ist, wie mit manchen viel weniger begründeten Zustandsgleichungen geschehen ist.

Jeziorna, September 1887.

1) Regnault 1847; Rankine 1854; Thomson und Joule 1862; Dupré 1865; Hirn 1867; Recknagel 1871; Budde 1874; Kuhn 1875; Andrews 1876; Clausius 1880 und 1881; Weinstein 1881; Walter 1882; Sarrau 1882; Thiesen 1885; Sarrau 1885; Ramsay und Young 1887; Sutherland 1887. Wesentlich verschieden ist die auf einer thermodynamischen Hypothese beruhende, noch nicht genügend, wie mir scheint, geprüfte Gleichung von A. v. Oettingen (1885).

Berichtigung.

Seite 9, Zeile 1, 3 und 5 von unten ist $k^2(1-k)^{n-3}$ anstatt $k^{n-3}(1-k)^2$ zu lesen.

„ 10 „ 4 „ oben „ $k^{\frac{1}{n-1}}(1-k)^{\frac{n-3}{2(n-1)}}$ anstatt $k^{\frac{n-3}{2(n-1)}}(1-k)^{\frac{1}{n-1}}$ zu lesen.

Thesen.

1. Die Versuche, das Vertheilungsgesetz der inneren Atomenergie unter Gasmolekeln zu ermitteln, haben fehlgeschlagen, weil in denselben die fortschreitende Bewegung, die sämmtlichen Atomen einer Molekel gemeinsam ist, von der relativen Bewegung der Atome gegen den Schwerpunkt nicht auseinander gehalten worden ist.
2. Das Verhältniss α beider specifischen Wärmen eines Gases ist von dem Verhältnisse abhängig, in welchem die Atomenergie einer Molekel bei ihrer Dissociation zur mittleren kinetischen Energie der fortschreitenden Bewegung sich befindet. Dem zufolge haben Gase, deren Dissociationstemperaturen anomal niedrig liegen (Chlor, Brom, Jod), anomale Werthe des Verhältnisses α .
3. Der Einfluss des Druckes auf den Gleichgewichtszustand in der Dissociation von Gasen ist, trotz allen Dissociationstheorien, kinetisch unerklärt geblieben.
4. Die Voraussetzung, dass sich Atome in Gasmolekeln der n ten Potenz der Entfernung verkehrt proportional anziehen, führt zum Schlusse, dass die kinetische Energie der Atombewegung mit steigender Temperatur zunimmt, resp. abnimmt, falls $n > 3$, resp. $n < 3$ ist. Allgemein wird angenommen, dass eine Zunahme stattfindet, indessen ist für diese Meinung keine thatsächliche Grundlage bekannt.
5. Gegen das Gelten des Newton'schen Gesetzes für Molecular- und Atomwirkungen liefert die Molecularphysik und die Molecularchemie keinen Beweis; ebensowenig ist bis jetzt die Annahme berechtigt, dass dieses Gesetz alle Thatsachen zu erklären vermag.
6. Dem Clerk-Maxwell'schen Zustande nähert sich jedes Gas asymptotisch.
7. Es besteht ein Gesetz, welches die in sämmtlichen Naturprocessen angestrebte Energievertheilung regelt. Ein allgemeiner, strenger Ausdruck ist für dieses Princip noch nicht gefunden worden. Die Gesetze der Valenz, das Maxwell'sche Moleculargesetz, der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie sind Specialfälle desselben.
8. Zur theoretischen Erfassung der Naturerscheinungen ist eine thermodynamische und eine kinetische Theorie derselben erforderlich: die thermodynamische, weil sie mit unübertroffener Sicherheit Thatsachen in Beziehung zu bringen und den Zusammenhang zwischen denselben zu erkennen gestattet (nie jedoch eine eigentliche Erklärung mit sich führt); die kinetische, weil sie über das Wesen der Erscheinungen concrete Vorstellungen zu bilden und in den innigsten Mechanismus der Natur einzudringen lehrt.